

Beiträge
zur Chemie des Plutoniums im Nitratosystem
und zur
Löslichkeit von Plutoniumdioxid und Thoriumdioxid
in Salpetersäure

Michael Steinhauser

Disbui. München

1987



Beiträge
zur Chemie des Plutoniums im Nitratosystem
und zur Löslichkeit von Plutoniumdioxid und Thoriumdioxid
in Salpetersäure

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Michael Steinhauser
aus
München

1987

1. Berichterstatter: Prof.Dr.F. Lux
2. Berichterstatter: Prof.Dr.W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 16. September 1987

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. F. Weigel †,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München ermöglicht. Für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Stellung des Themas und seine wertvolle Anleitung und Unterstützung in experimentellen und theoretischen Fragen fühle ich mich sehr zu Dank verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. F. Lux,

der freundlicherweise das Promotionsverfahren nach dem Tod von Herrn Prof. Dr. F. Weigel übernommen hat.

Allen Kollegen des Arbeitskreises gilt mein herzlicher Dank für ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung experimentell aufwendiger Arbeiten, sowie für zahlreiche wertvolle Diskussionen. An dieser Stelle möchte ich besonders

Herrn Dr. G. Hoffmann

hervorheben, der durch seine Anregungen und Unterstützung besonders zum Gelingen der Autoklaven-Versuche beigetragen hat.

In diesem Zusammenhang sei auch den Feinmechaniker Meistern Herrn H. Ober und Herrn U. Rothärmel des Instituts für Organische Chemie gedankt, die die Konstruktion und schnelle Ausführung des Druckextraktions-Autoklaven in exzellenter Weise übernommen haben.

Auch die anderen Institutswerkstätten waren des Öfteren eine rasche Hilfe in der "Not" und haben auf diese Weise ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Hier sei auch an Herrn Glasbläsermeister Arno Ochs † erinnert, der auch noch im Ruhestand mit meisterlichem Geschick in kürzester Zeit auch schwierige Apparaturen und Geräte für diese Arbeit und für die ganze Abteilung geschaffen hat.

Großer Dank gilt auch den Mitarbeitern der Fa. ALKEM GmbH, Hanau für die Anregung mancher experimenteller Fragestellungen und für die großzügige Bereitstellung des in dieser Arbeit verwendeten Plutoniums, die mit zahlreichen, aufwendigen Plutonium-Transaktionen verbunden war.

Nicht zuletzt möchte ich mich beim BMFT und seinen Mitarbeitern in Karlsruhe bedanken, die diese Arbeit im Rahmen eines größeren Forschungsvorhabens in großzügiger Weise finanziell unterstützt haben.

1. Einführung und Begrüßung

1.1 Begrüßung der Teilnehmer und Einführung in die Veranstaltung

1.1.1 Begrüßung der Teilnehmer

1.1.2 Vorstellung des Referenten

1.1.3 Vorstellung der Teilnehmer

2. Inhaltliche Darstellung der Veranstaltung

2.1 Begrüßung der Teilnehmer **Für Brigitte**

2.1.1 Begrüßung

2.1.2 Vorstellung des Referenten

2.1.3 Vorstellung der Teilnehmer

2.1.4 Begrüßung

2.1.5 Vorstellung des Referenten

2.1.6 Begrüßung

2.1.7 Vorstellung des Referenten

2.1.8 Begrüßung der Teilnehmer

2.1.9 Vorstellung des Referenten

2.2 Begrüßung der Teilnehmer

2.2.1 Begrüßung

2.2.2 Vorstellung des Referenten

2.2.3 Begrüßung der Teilnehmer

2.3 Begrüßung der Teilnehmer

2.3.1 Begrüßung

2.3.2 Vorstellung des Referenten

3. Zusammenfassung und Beantwortung der Fragen der Teilnehmer

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Problemstellung	1
1.1 Grundlegende Redoxchemie von Plutonium in wäßrigen Systemen	3
1.1.1 Disproportionierung und Hydrolyse	3
1.1.2 Autoradiolyse wäßriger Plutoniumlösungen	7
1.2 Löslichkeitsverhalten und Aufschlußmethoden von PuO_2	11
2. Arbeitstechniken unter radioaktiven Bedingungen	19
2.1 Spezielle Glovebox-Ausstattung	19
2.2 Röntgentechnik	21
2.3 Potentiostatische Coulometrie	23
2.4 Spektralphotometrische Untersuchungen	30
2.5 DTA-Untersuchungen	35
2.6 Wassergehaltsbestimmungen	36
2.7 Nitrat-Analytik	37
2.8 Alpha-Spektroskopie	41
2.8.1 Kalibrierung des Meßplatzes	42
2.8.2 Vorbereitung der Zählproben	45
2.9 Oberflächenbestimmungen nach der BET-Methode	45
2.9.1 Grundlagen der BET-Methode	45
2.9.2 Aufbau und Kalibrierung eines Areameters	47
2.9.3 Vorbereitung der Thoriumdioxid-Proben	57
2.10 Präparation reiner Pu(VI) - bzw. Pu(IV) -Lösungen	58
2.10.1 Präparation von Pu(IV)	59
2.10.2 Präparation von Pu(VI)	59
3. Physikochemische Daten des verwendeten Plutoniumdioxids	60

4. Drucklöseversuche zum Aufschluß von PuO_2 mit HNO_3 im Autoklaven	62
4.1 Einführung	62
4.2 Auswahl geeigneter Autoklaven-Typen	63
4.2.1 Ta-Edelstahl-Autoklaven	63
4.2.2 Entwicklung von Dichtungen für den Autoklaven	66
4.2.3 Teflon-Edelstahlautoklav der Fa. Berghof	67
4.3 Umrüstung für den aktiven Glovebox-Betrieb	70
4.4 Vorversuche an ThO_2 und PuO_2 im Tantal-Autoklaven	71
4.4.1 ThO_2 -Drucklöseversuche	71
4.4.2 PuO_2 -Drucklöseversuche	72
4.4.3 Bestimmung der Oxidlöslichkeit in 14M HNO_3 am Rückfluß	73
4.4.4 Löseversuche an bei 1300°C gesintertem PuO_2	74
4.5 Orientierende Drucklöseversuche im Teflon-Autoklaven an ALKEM- PuO_2	75
4.5.1 Analytik der PuO_2 -Löseversuche	76
4.5.2 Standard-Rückflußversuche	76
4.5.3 Standard-Drucklöseversuch	76
4.6 Einfluß der Oxidbeladung auf das Löseergebnis	77
4.7 Einfluß von Temperaturerhöhung und Reaktionsdauer auf das Löseergebnis	79
4.8 Einfluß von hochgeladenen Metallionen auf den Drucklöseprozeß	81
4.8.1 PuO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Pu(IV)	81
Präparation der Lössäure	81
Ansatz des Löseversuchs	81
4.8.2 PuO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Pu(VI)	82
Präparation von Plutonylnitrat	82
Ansatz des Löseversuchs	82
4.8.3 PuO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Th(IV)	83
Präparation des Th(IV) -Nitrats	83
Ansatz des Löseversuchs	83
4.8.4 PuO_2 -Löseversuch in Gegenwart von U(VI)	84
Ansatz des Löseversuchs	84
4.8.5 ThO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Pu(IV)/(VI)	84
Präparation der Lössäure	84

Ansatz des Löseversuchs	84
4.8.6 Zusammenfassende Übersicht über die Autoklavenversuche in Gegenwart von Schwermetall-Ionen	85
4.9 Löseversuche an extrem schwerlöslichem Oxid	88
4.9.1 Präparation von PuO_2 "ex Hydroxid"	88
4.9.2 Standard Rückflußversuch an PuO_2 EXHYD 1000	89
4.9.3 Drucklöseversuche an PuO_2 EXHYD 1000	89
4.10 Spezielle Drucklöseversuche zum Lösemechanismus	91
4.10.1 Löseverhalten von Löserückständen	91
4.10.2 Redox-Reaktionen beim Drucklöseprozeß	94
4.10.3 Einfluß von Fluorid-Spuren auf den Drucklöseprozeß	98
Dreiphasen-Versuch	98
Löseversuch am Rückfluß unter Normaldruck	101
Glasampullen-Versuch	101
Diskussion der Ergebnisse	102
4.11 Erprobung anderer salpetersäure-verwandter Lösemedien	103
4.11.1 Gewinnung des flüssigen N_2O_4	104
4.11.2 PuO_2 -Drucklöseversuch in reinem N_2O_4	105
4.11.3 Drucklöseversuche in $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen	105
4.12 Mehrzyklen-Versuch mit Rückgewinnung der Lösesäure	106
5. Aufschluß von PuO_2 durch Druckextraktion	110
5.1 Behelfskonstruktionen am Teflon-Autoklaven	110
5.1.1 Konstruktion mit Teflon-Extraktionshülse	110
5.1.2 Konstruktion mit Glasfaser-Extraktionseinsatz	113
5.1.3 Verbesserte Konstruktion mit Glasfaserfilter	115
5.2 Neukonstruktion eines Teflon-Druckextraktionsautoklaven	120
5.3 Löseversuche mit dem Teflon-Druckextraktionsautoklaven	124
5.4 Druck-Extraktionsversuche an hochgeglühtem PuO_2	127
5.5 Zusammenfassende Bemerkungen zu den Druck-Extraktionsversuchen	128



6. Weiterführende Löseversuche an Thoriumoxiden	131
6.1 Präparation der Ausgangssubstanzen	131
6.1.1 Präparation von Thoriumoxalat	132
6.1.2 Vorkalzinieren des Thoriumoxalats	133
6.1.3 Präparation von Thoriumhydroxid ($\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	133
6.1.4 Vorkalzinieren des Thoriumhydroxids	134
6.1.5 Präparation der Thoriumdioxide	134
6.2 Autoklaven-Ausstattung	136
6.3 Ansatz der Löseversuche	137
6.4 Aufarbeitung und Analytik der Löseversuche	137
6.5 Löseversuche am Rückfluß	138
6.6 Überblick über die durchgeführten Versuche	139
6.6.1 Löseversuche an Thoriumdioxid 600°C ex Oxalat (ThEXOx 600)	139
6.6.2 Löseversuche an Thoriumdioxid 800°C ex Oxalat (ThEXOx 800)	140
6.6.3 Löseversuche an Thoriumdioxid 1000°C ex Oxalat (ThEXOx 1000) und an handelsüblichem Thoriumdioxid (Merck-Schuchardt)	141
6.6.4 Löseversuche an Thoriumdioxid 1000°C ex Hydroxid (ThEXHY 1000)	143
6.7 Zusammenfassende Bemerkungen zu den ThO_2 -Löseversuchen	150
6.8 Untersuchungen an den Löserückständen	152
6.8.1 Allgemeine Eigenschaften	152
6.8.2 Spezifische Oberfläche nach BET	152
6.8.3 Röntgenographische Untersuchungen	158
6.9 Modellansatz zur Beschreibung des Lösevorgangs	162
 7. Beständigkeit des Plutonium(VI) in salpetersaurer Lösung	 164
7.1 Präparation der Ausgangslösung	165
7.1.1 Abtrennen des Americiums	165
7.1.2 Einstellen der Probelösungen	165
7.1.3 Genaue Bestimmung der HNO_3 -Konzentration	166
7.2 Diskussion der Ergebnisse	168

8. Präparation und Analytik von Pu(VI)-Nitraten und Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten	173
8.1 Präparation der Ausgangs-Lösungen	173
8.2 Darstellung von Plutonylnitraten	174
8.3 Thermischer Abbau an der DTA	192
8.3.1 Thermischer Abbau des Plutonylnitrat-Trihydrats und -Dihydrats	193
8.3.2 Thermischer Abbau des Plutonylnitrat-Hexahydrats	201
8.4 Präparation von wasserfreiem Plutonylnitrat	205
8.4.1 Versuche an der DTA-Apparatur	205
8.4.2 Thermisches Entwässern unter Vakuum	207
8.5 Löslichkeitsverhalten von Plutonylnitraten in 14m und 21m HNO ₃	214
8.6 Präparation von Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten	221
8.6.1 Eigenschaften der dargestellten Pu/U-Mischnitrats	222
8.6.2 Röntgenographische Untersuchungen	223
8.6.3 Thermischer Abbau der Mischnitrats	227
8.6.4 Bestimmung des Kristallwassergehaltes	229
8.7 Autoradiolyse von Pu(VI)-Nitraten und Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten	230
8.7.1 Autoreduktionskinetik von Pu(VI)-Nitraten und Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten	236
8.7.2 Radiolysegas-Untersuchungen an kristallinen Pu(VI)-Nitraten	239
Massenspektrometrische Messungen	239
Untersuchungen zur Radiolyse des Nitrat-Ions	245
9. ²⁴¹Americium Abreicherung durch Kristallisation von PuO₂(NO₃)₂·xH₂O	247
9.1 Abtrennung des ²⁴¹ Am mittels Peroxidfällung	249
9.2 Vergleichende Americiumbestimmung im festen Pu(VI)-Nitrat und dessen Mutterlauge	251

10. Zusammenfassung	254
11. Literaturverzeichnis	256
12. Anhang	265
13. Lebenslauf	278

1. Einführung und Problemstellung

Das 1940 von Seaborg, McMillan, Wahl und Kennedy (1) als ^{238}Pu durch Beschuß von ^{238}U mit Deuteronen erstmalig entdeckte Element 94 - Plutonium - ist der bisher bedeutendste Vertreter der Transurane. Die relativ große Halbwertszeit des Isotops ^{239}Pu und dessen gute Verfügbarkeit bietet mit Hilfe entsprechender Arbeitsmethoden (Glovebox - Technik) günstige Voraussetzungen dafür, die physikalisch - chemischen Eigenschaften des Elements und seiner Verbindungen in der Reihe der Aktiniden zu untersuchen.

Darüberhinaus sind ^{239}Pu und die meisten anderen Pu-Isotope seit der Nutzung der Kernenergie zu großtechnischen Produkten geworden, die im Kilogramm- bis Tonnen-Maßstab verfügbar sind.

Damit stellt das weltweit vorhandene und das Potential an theoretisch aus ^{238}U erbrütbarem ^{239}Pu einen gewaltigen Primärenergieträger dar, dessen Nutzung allerdings sehr umstritten geworden ist.

Die folgende Tabelle stellt die wichtigsten Kerneigenschaften der einzelnen Pu-Isotope sowie von ^{241}Am gegenüber:

Tab.1

Isotop	Halbwertszeit(a)	Strahlung	Spez. Aktivität Ci/g
^{238}Pu	87.75	$\alpha(5.499, 5.457 \text{ MeV}), (\gamma)$	$1.68 \cdot 10^1$
^{239}Pu	24400	$\alpha(5.155, 5.143 \text{ MeV}), (\gamma)$	$6.1 \cdot 10^{-2}$
^{240}Pu	6600	$\alpha(5.168, 5.124 \text{ MeV}), (\gamma)$	$2.27 \cdot 10^{-1}$
^{241}Pu	14.89	$\beta(0.02 \text{ MeV}), (\alpha)$	$1.14 \cdot 10^2$
^{242}Pu	$3.9 \cdot 10^5$	$\alpha(4.901, 4.857 \text{ MeV})$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
^{244}Pu	$8.3 \cdot 10^7$	$\alpha(4.589, 4.546 \text{ MeV})$	$1.96 \cdot 10^{-5}$
^{241}Am	432.7	$\alpha(5.486, 5.443 \text{ MeV}), \gamma(60 \text{ KeV})$	3.43
Die Daten entstammen den Literaturstellen (2, 3).			

Das Isotop ^{238}Pu verdient wegen seiner hohen Energieabgabe durch Alpha-zerfall (87,7 Jahre Halbwertszeit) Erwähnung: Als Bestandteil von Thermionikbatterien fand es jahrelangen Einsatz in Herzschrittmachern und sogenannten SNAP (System for Nuclear Auxiliary Power)-Generatoren für Leuchtbojen usw. Die Übertragung der Saturn- und Uranusbilder durch die Voyager-Sonden erfolgte ebenfalls mit Hilfe von ^{238}Pu als Energiequelle. Gekapseltes ^{238}Pu ist daher über Jahrzehnte ein zuverlässiger, wartungsfreier Energieträger für derartige Spezialaufgaben.

Die großtechnische Handhabung von Plutonium erfordert daher umfassende Kenntnisse über dessen chemisches Verhalten in Form fester Verbindungen als auch in wässrigen Lösungen. Demzufolge ist das Verhalten von kerntechnisch wichtigen Systemen wie Plutonium-Metall und dessen Legierungen sowie Plutoniumdioxid-Phasen und die Chemie in salpetersaurer Lösung gut untersucht (z.B. PUREX-Prozeß) (4).

Jedoch finden sich in der Literatur gerade beim Verhalten in wässrigen Systemen teilweise voneinander abweichende Angaben. Dies dürfte auf die äußerst komplizierte Chemie des Plutoniums in wässriger Lösung zurückzuführen sein. Außerdem kann variierende Isotopenzusammensetzung sowie der Einfluß von Fremdionen zu unterschiedlichem Verhalten führen.

Für konkrete Fragen im Bereich der Brennstoffverarbeitung erschien es daher sinnvoll, bestimmte Bereiche der Chemie im Nitratosystem an einem definierten Leichtwasserreaktor-Plutonium zu untersuchen.

Im Vergleich zur Chemie in wässriger Lösung erschien die Struktur und das chemische Langzeitverhalten von definierten Plutoniumnitraten nur unzureichend untersucht.

Auch der Aufschluß des äußerst schwerlöslichen Plutoniumdioxids - ein kerntechnisch wichtiger Verfahrensschritt - erschien für die technische Durchführung nur unzureichend gelöst, da bei den bislang angewandten Verfahren Korrosionsprobleme an den Anlagen auftreten oder störende Fremd-Ionen eingeschleppt werden.

1.1. Grundlegende Redoxchemie von Plutonium in wässrigen Systemen

1.1.1. Disproportionierung und Hydrolyse

Das mögliche gleichzeitige Vorliegen aller vier wichtigen Oxidationsstufen des Plutoniums in einer Lösung bedingt seine außerordentlich vielfältige Chemie in wässriger Lösung.

Dafür ist vor allem die Tendenz von Pu(V) und Pu(IV) zur Disproportionierung verantwortlich. Die geringe Geschwindigkeit, mit der Plutonium-Sauerstoff-Bindungen (in PuO_2^{2+}) gebildet oder gelöst werden, trägt ebenfalls zu diesem Verhalten bei (7).

Pu(V) disproportioniert nach folgender Nettogleichung:



Für den ablaufenden Mechanismus spielen die vorherrschenden Bedingungen eine wesentliche Rolle (8).

Liegt Pu(III) zusätzlich in der Lösung vor, erfolgt die Disproportionierung nach folgendem Mechanismus:



Beim alleinigen Vorliegen von Pu(V) erfolgt zunächst in langsamer Reaktion:



Das gebildete Pu(IV) reagiert schließlich in rascher Folge weiter:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion wurde in unterschiedlichen Medien untersucht (7). Sie beträgt nach Artyukhin (9) in 0.1m HNO_3 3.2.

$$K = \frac{(Pu^{3+}) (PuO_2^{2+})}{(Pu^{4+}) (PuO_2^+)}$$

Die Verhältnisse wurden unter anderen von Rabideau eingehend untersucht (10, 11, 12, 13). Durch die Disproportionierungstendenz liegt das Stabilitätsmaximum für Pu(V) bei pH 3.5 - 4.5. Auch mit steigender Pu-Konzentration nimmt die Beständigkeit ab. Pu(V) spielt daher in stark sauren, konzentrierten Plutoniumlösungen nur eine untergeordnete Rolle. Hingegen macht sich die Disproportionierung von Pu(IV) auch in solchen Medien bemerkbar.

Laut Connick kann diese ebenfalls als Zweistufen-Reaktion verstanden werden (8). Wie erläutert, erfolgt der erste Schritt wegen der Bildung einer Pu-O-Bindung langsam, der Folgeschritt jedoch als Elektronen-transfer-Reaktion schnell:



Auch diese Verhältnisse sind eingehend in der Literatur dokumentiert (7, 9, 12, 13, 14, 15). Silver schränkt jedoch ein, daß der vorgeschlagene Disproportionierungsmechanismus nur eine gute Näherung darstellt, da in schwach sauren Lösungen das Pu(V) nicht quantitativ weiter reagiert (16, 17, 18).

Von sowjetischen Autoren wird der Einfluß von HNO_3 , Temperatur und Uranyl nitrat auf die Disproportionierung von Pu(IV) erläutert (16, 17, 18).

Plutoniumionen liegen in wäßriger Lösung nicht als "freie Ionen" vor, sondern sind durch das Hydroxidion OH^- komplexiert: Diese als Hydrolyse bezeichnete Reaktion ist nach folgender Gleichung formulierbar:

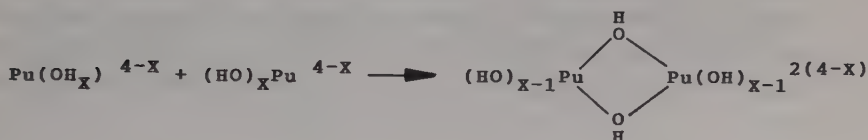


Die Hydrolyse ist besonders beim Pu(IV) ausgeprägt und nimmt in der Reihe



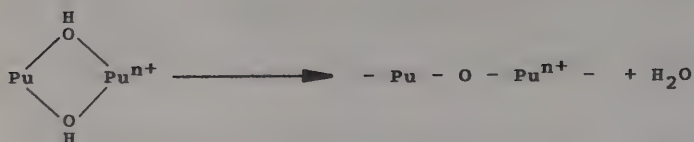
Die Hydrolyse des Plutoniums besitzt beträchtlichen Einfluß auf die Disproportionierung (22).

Plutonium(IV) tendiert zusätzlich zu einer weiterführenden Hydrolyse, der Pu(IV)-Polymerbildung. Dabei vernetzen sich die primär gebildeten Hydrolyseprodukte unter Ausbildung von Hydroxylbrücken zu hochmolekularen Produkten (23, 31):



Pu(IV)-Polymerbildung tritt bevorzugt in neutraler bis schwach saurer Lösung auf und wird durch steigende Temperatur und Plutoniumkonzentration begünstigt. Im stark sauren Bereich und durch komplexierende Reagentien (EDTA) kann das Auftreten von Pu(IV)-Polymer verhindert werden. In Gegenwart von U(VI) kann ebenfalls die Polymerbildung inhibiert werden. Es wird angenommen, daß die Uranylionen mit in das Polymergerüst eingebaut werden und zum Kettenabbruch führen (23). Pu(IV)-Polymer weist ein vom unpolymerisierten Pu(IV) deutlich abweichendes Absorptionsspektrum auf. Charakteristisch ist die starke Zunahme der Absorption unterhalb von 500nm.

Pu(IV)-Polymer kann kolloidal in Lösung vorliegen, oder als grüner Festkörper ausflocken. Dabei können die Hydroxyl-Brücken unter Wasserabspaltung in Oxo-Brücken übergehen:



Besonders bei erhöhter Temperatur kann diese Alterung sehr rasch verlaufen. Durch diesen Vorgang wird eine Plutoniumoxid-Struktur vorangelegt, die die Schwerlöslichkeit des ausgeflockten Polymers bewirkt. Die Löslichkeit ist demnach stark von der Bildungstemperatur und dem Alter des Polymers abhängig (7, 23, 24, 25).

Neben der unkontrollierten Festkörperbildung durch ausgefallenes Pu-Polymer (z.B. Kritikalitätsgefahr) und dessen Schwerlöslichkeit treten auch in der Analytik Störungen auf: So wird beispielsweise Pu(IV)-Polymer coulometrisch nicht erfaßt und stört gravimetrische Bestimmungen.

1.1.2. Autoradiolyse wäßriger Plutoniumlösungen

Beim radioaktiven Zerfall von Plutoniumisotopen in wäßriger Lösung wird die Energie der emittierten α - und β -Teilchen bzw. γ -Quanten auf das Lösungsmittel übertragen. Bei reinem ^{239}Pu erfolgen pro Minute und Gramm Plutonium $1,4 \cdot 10^{11}$ α -Zerfälle. Bei einer Durchschnittsenergie der α -Teilchen von 5,15 MeV führt dies rechnerisch in wäßriger Lösung zu einer täglichen Energiefreisetzung von 0,401 eV pro Atom Plutonium. Durch derart hochenergetischen Beschuß des Lösungsmittels werden dessen chemischen Bindungen aufgesprengt (Radiolyse).

Die Radiolyse wäßriger Plutoniumlösungen stellt letztlich die Radiolyse von H_2O dar, die durch die zusätzlich anwesenden Ionen mehr oder weniger beeinflusst wird. In saurer, wäßriger Lösung werden primär die Radikale $\text{H}^\bullet$ und $^\bullet\text{OH}$ gebildet. Diese können als hochreaktive Spezies entweder rekombinieren oder mit anderen Molekülen reagieren. In reinem Wasser entstehen daher hauptsächlich $\text{HO}_2^\bullet$, H_2 und H_2O_2 .

Diese Produkte entstehen aufgrund folgender Mechanismen:



Zur Charakterisierung der Radiolyseprodukt-Ausbeute ist das Symbol "G" in Moleküleinheiten pro 100 eV absorbiertener α -Energie (5 MeV-Durchschnittsenergie) gebräuchlich. Die G-Werte der obig angeführten Radiolyseprodukte belaufen sich in reinem Wasser auf:

$\text{G-H}_2\text{O}_2$ ca. 1,3, G-H_2 ca. 1,6, $\text{G-H}^\bullet$ ca. 0,6, $\text{G-HO}^\bullet$ ca. 0,4, $\text{G-HO}_2^\bullet$ ca. 0,2.

Die Ausbeuten an den betreffenden Radiolyseprodukten hängen stark von der absorbierten Strahlung ab: So entstehen durch α -Teilchen hauptsächlich molekulare Produkte, durch γ -Strahlen jedoch hauptsächlich freie Radikale (26, 27, 28).

Miner und Seed (29) haben einen umfassenden Bericht über die Radiolyse-

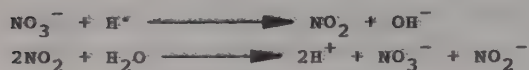
chemie im Nitratosystem zusammengestellt, der im folgenden auszugsweise dargestellt werden soll:

In salpetersauren Plutoniumlösungen muß mit steigender Salpetersäure- bzw. Nitratkonzentration auch der Einfluß von HNO_3 und NO_3^- berücksichtigt werden.

So wird mit zunehmender NO_3^- -Konzentration ein starker Rückgang der H_2 -Produktion beobachtet, während die O_2 -Bildung ansteigt.

Als weiteres Radiolyseprodukt tritt Nitrit auf.

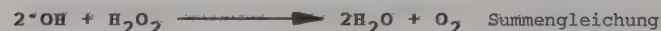
Dafür sind folgende Reaktionen verantwortlich:



Durch das Abfangen von $\text{H}^\bullet$ wird einerseits das Entstehen von H_2 durch Rekombination zweier H -Radikale inhibiert, andererseits verliert der Abbau von radiolytisch gebildetem H_2O_2 an Bedeutung:



Dadurch erhöht sich die stationäre H_2O_2 -Konzentration in Lösung, und der H_2O_2 -Abbau vollzieht sich hauptsächlich nach folgender Reaktion:



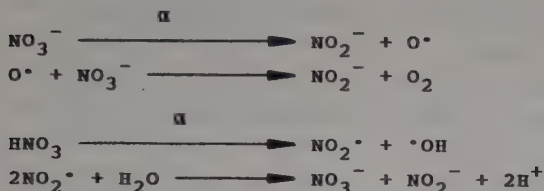
Andererseits werden zur Bildung von H_2O_2 zwei $^\bullet\text{OH}$ Radikale benötigt. Diese können jedoch mit Wasserstoff in Konkurrenz abreagieren:



Damit wird deutlich, daß auch eine durch NO_3^- erniedrigte H -Radikal bzw. H_2 -Konzentration die stationäre Konzentration von H_2O_2 erhöht.

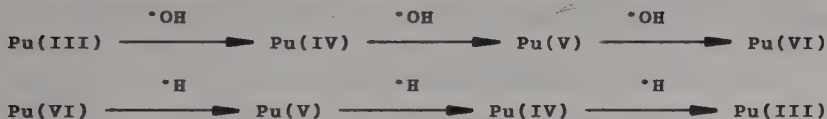
Für Lösungen mit hoher HNO_3 bzw. NO_3^- -Konzentration ist auch eine direkte Wechselwirkung der Strahlung mit den Nitrationen bzw. mit HNO_3 in

Betracht zu ziehen (30):



Das Entstehen von Nitrit und Sauerstoff ist in derartigen Lösungen daher auch auf die direkte Homolyse von Nitrat bzw. HNO_3 zurückzuführen.

Der Einfluß der primär gebildeten radikalischen Spezies auf die in Lösung vorliegenden Plutoniumionen reicht von einer starken Oxidationswirkung des $\bullet\text{OH}$ bis hin zum Reduktionspotential des $\text{H}^\bullet$.



Unter den molekularen Sekundärprodukten besitzt vor allem das H_2O_2 und in nitrathaltigen Lösungen auch NO_2^- Einfluß auf die Oxidationsstufen des Plutoniums.

So reduziert H_2O_2 Pu(VI) bis hin zum Pu(III), während durch Nitrit nur Reduktion zum Pu(IV) erfolgt.

So können je nach den vorliegenden Reaktionsfolgen unterschiedliche Auswirkungen auf das Plutonium beobachtet werden.

Generell wird in HClO_4 -haltigen Pu-Lösungen Reduktion zu Pu(III) oder Pu(IV) beobachtet, während in schwefelsauren Lösungen nur Pu(IV) entsteht.

Die in der Literatur dokumentierten, zahlreichen Untersuchungen in salpetersaurer Lösung zeigen kein einheitliches Bild, jedoch wird auch hier generell die Reduktion von Pu(VI) beschrieben. Bei einigen Arbeiten wurden Induktionsperioden bis zum Einsetzen der Autoreduktion beobachtet (33).

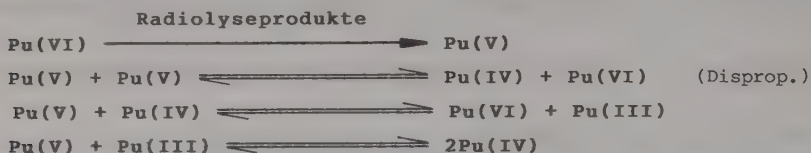
In Pu-Lösungen mit hoher Alpha-Dosisleistung (über 0.3W/l) tritt hingegen die Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) ein (32). Hierbei wurde in HNO_3

eine stetige Oxidation von $^{238}\text{Pu(IV)}$ in Pu(VI) beobachtet. Die Verhältnisse konnten auch durch Zusatz von ^{242}Cm und ^{244}Cm als Alpha-Quelle zu Plutoniumlösungen simuliert werden.

Die Nitrationen-Konzentration kann nicht nur die primär ablaufenden Radiolyseprozesse beeinflussen, sondern greift auch anderweitig ins Redoxverhalten des Plutoniums ein:

So kann Pu(IV) durch eine hohe Nitrationen-Konzentration durch Komplexierung als $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ stabilisiert werden, was Reduktionsreaktionen zu Pu(IV) hin begünstigt, die Oxidation des Pu(IV) hingegen erschwert.

Die Autoreduktion des Plutoniums wird daher durch eine hohe Nitratkonzentration begünstigt. Bei niedriger Salpetersäurekonzentration tritt rasche Autoreduktion ein, wobei zunächst hauptsächlich Pu(V) entsteht. Bei Erhöhung der Säurekonzentration nimmt die Autoreduktionsrate ab, jedoch disproportioniert das entstehende Pu(V) rasch in der sauren Lösung, so daß letztlich Pu(III) und Pu(IV) entstehen (10).



Als Ursache dieser Reduktion wird u.a. radiolytisch gebildetes H_2O_2 angesehen. Da bei der Reduktion von Pu(VI) durch H_2O_2 H^+ -Ionen entstehen, wird bei höherer Säurekonzentration das Gleichgewicht der Reaktion auf die linke Seite verlagert. Dies bewirkt eine Stabilisierung von Pu(VI) .



Da die Stabilität von H_2O_2 in stark saurer Lösung abnimmt, wird durch eine hohe Säurekonzentration auch die Gleichgewichtskonzentration von H_2O_2 erniedrigt, was ebenfalls die Autoreduktionsrate erniedrigt.

Detailliertere Angaben zur Radiolysechemie finden sich unter (33, 34, 35 und 36).

Die Konzentration des Plutoniums als Strahlenquelle in der Lösung beeinflusst das Verhalten der Lösungen einerseits durch die jeweilige

Dosisleistung, als auch durch Anteilnahme der Pu-Ionen am Redoxgeschehen. Letztlich spielt auch die Oxidationsstufen-Verteilung des Plutoniums eine nicht unbedeutende Rolle.

Mit steigender Temperatur werden sowohl Oxidations- und Reduktionsvorgänge sowie Disproportionierungsreaktionen des Plutoniums beschleunigt. Der Einfluß von Fremdionen auf das Verhalten von Pu-Lösungen kann auf verschiedene Weise erfolgen: So ist das Redoxverhalten von Plutonium einerseits von der Nitrations-Konzentration abhängig, diese kann jedoch durch konkurrierende Komplexbildung z.B. mit Uran verringert werden. Andererseits könnten auch zugeführte Komplexbildner stabilisierend auf Pu(VI) wirken.

Ein Zusatz von Eisenionen kann die Autoreduktion verringern bzw. verhindern, wenn die Fe-Konzentration mehr als 1g/l beträgt (29).

So ist es denkbar, daß eine Vielzahl von Spurenelementen und Verunreinigungen einen nicht unbedeutenden Einfluß auf das beobachtete Verhalten von Plutoniumlösungen ausüben, so daß die Vielzahl der in der Literatur beobachteten Verhaltensweisen verständlich wird.

1.2. Löslichkeitsverhalten und Aufschlußmethoden von PuO_2

Plutoniumdioxid bzw. Pu/U-Mischoxide (MOX) fallen an verschiedenen Stellen des nuklearen Brennstoffkreislaufs an. So dient PuO_2 unter anderem als kompakte, radiolysebeständige Lager- und Transportform für Plutonium, bevor es mit Uran für die Brennelementherstellung verschnitten wird.

Bei der Mischoxidherstellung fallen zudem geringe Mengen an Pu/U-Mischoxiden als Abfallprodukte an, aus denen das Plutonium wieder zurückgewonnen werden muß. Schließlich liegt bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen hochgeglühtes Pu/U-Mischoxid vor, welches für die folgenden Trennprozesse erneut aufgeschlossen werden muß. Die Schwerlöslichkeit des PuO_2 wird dabei teilweise umgangen, indem UO_2 und PuO_2 bei der Mischoxidherstellung sehr innig vermischt werden.

Wichtige Kriterien für die Löslichkeit dieser mechanisch gemischten Oxide sind die Sekundärpartikelgröße des PuO_2 und der UO_2/PuO_2 -Mischkristallanteil nach dem Aufenthalt im Reaktor. Da jedoch die so präpa-

rierten MOX-Brennstoffe noch nicht die erforderliche Löslichkeit bereits vor der Bestrahlung aufweisen, wurden diese Verfahren immer weiter verfeinert.

In diesem Zusammenhang sei das OKOM-Verfahren (Optimiertes Ko-Mahlverfahren) erwähnt, bei dem PuO_2 und UO_2 mit Mahlhilfsstoffen gemeinsam gemahlen, granuliert, gepreßt und schließlich gegläht werden (37). Beim Granulat-Zwiesint-Verfahren wird nach dem ersten Zusammensintern beider Brennstoffe das Sinterprodukt erneut zermahlen und nach weiteren Verfahrensschritten ein zweitesmal gesintert (37).

Bestmögliche homogene Verteilung von Pu und U im Mischoxid wird hingegen dadurch erreicht, indem man U(VI) und Pu(VI) aus homogener Lösung gemeinsam mit NH_3 und CO_2 als Ammonium-Uranyl/Plutonyl-tricarbonat (AUPuC) fällt, und dieses unter Argon/ H_2 zu homogenem $\text{U}_x\text{Pu}_{1-x}\text{O}_2$ kalzinieren (AUPuC-Verfahren, ALKEM GmbH) (38). Die so hergestellten Oxide zeigen bis zu einem Pu-Anteil von ca. 30% im MOX hervorragende Löseigenschaften: So beträgt die Löslichkeit in HNO_3 über 99% (39). Erst oberhalb von 40% Pu wird eine unvollständige Löslichkeit auch bei reinen Mischkristallen unter Rückflußbedingungen erwartet.

Im allgemeinen hängt die Löslichkeit einer PuO_2 -Charge vom Herstellungsverfahren ab. So führen unterschiedliche Ausgangsprodukte wie $\text{Pu}(\text{OH})_4$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ oder $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nach dem Kalzinieren zu PuO_2 mit gänzlich unterschiedlichen Eigenschaften und Reaktivitäten (40). Dies ist aus dem Zersetzungsmechanismus des Ausgangsmaterials erklärbar. So besteht Plutoniumhydroxid wie auch Thoriumhydroxid aus feinen Flocken, die beim Erhitzen zu Oxidpartikeln von etwa $100\mu\text{m}$ kondensieren. Das Oxid fällt dabei als kompakter Festkörper hoher Dichte und kleiner spezifischer Oberfläche nach BET an. Die Kristallinität ist bereits bei geringer Zersetzungstemperatur hoch. Im Gegensatz dazu entsteht bei der topochemischen Zersetzung von Oxalat (Teilchengröße ca. $1\mu\text{m}$) ein extrem feinporiges, pseudomorphes Oxid, das sich beim Sintern zu größeren Konglomeraten zusammenlagert. Die Kristallinität dieser bei niedriger Temperatur geglähten Oxide ist gering (41).

Einen wesentlichen Einfluß auf die spätere Löslichkeit des PuO_2 übt die Kalzinierungstemperatur und die Dauer des Ofenprozesses aus: Eine niedrige Temperatur (300°C) führt zu leicht löslichem, reaktivem PuO_2 , während hochgeglühte (über 1000°C), gesinterte PuO_2 -Proben extrem

schwer löslich sind. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, daß das bei niedriger Temperatur entstandene PuO_2 ein hochgestörtes, reaktives Gitter aufweist (Gitterfehlstellen), diese Fehlstellen jedoch bei hoher und langer Glüh­temperatur ausheilen, und ein langsames Wachstum der PuO_2 -Kristallite einsetzt (40, 42).

Die Lösereaktionen von PuO_2 und ThO_2 in Salpetersäure lassen sich prinzipiell nach folgenden Gleichungen formulieren:



Infolge der geringen Bildungsenthalpien von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ist ΔG für beide Reaktionen schwach positiv.

Für die Reaktion



beträgt ΔG_{298} 9.8Kcal/mol bzw. ΔG_{373} 15.3Kcal/mol (41).

Diese Werte gelten jedoch nur für den idealen Festkörper und hängen entscheidend von der freien Bildungsenthalpie des realen PuO_2 ab. Bei Erhöhung der Temperatur wird somit zwar das Gleichgewicht von der thermodynamischen Seite her nach links verschoben, jedoch gewinnt die bessere Dissoziation der HNO_3 sowie die Überwindung von Aktivierungsenergien an Bedeutung. Damit wird verständlich, daß mit steigender Säurestärke (Protonenaktivität) und Temperatur bessere Löseergebnisse erzielt werden.

Beim Lösen von PuO_2 bzw. ThO_2 wird generell folgende Lösecharakteristik beobachtet: Eine mehr oder weniger hohe, anfängliche Löserate geht mit zunehmender Lösedauer allmählich in eine niedrigere Löserate über, die letztlich die Absolutlöslichkeit des betreffenden Oxids bestimmt.

In der Literatur wird übereinstimmend angenommen, daß die anfänglich hohe Löserate von ThO_2 - bzw. PuO_2 -Proben durch die Auflösung reaktiver, wenig kristalliner Bereiche an der Oberfläche der Oxide hervorgerufen wird. Baumgärtner et al. (43) fanden mit Hilfe von XPS-Messungen an den Oxidoberflächen Bindungsenergien für Sauerstoff und Th bzw. Pu, die erheblich von den Bindungsverhältnissen der reinen Dioxide abwichen.

Erst nach erheblichem Oberflächenabtrag mit einer Argon-Kanone wurden die annähernden Bindungsenergien für die jeweiligen Oxide gefunden. Die Autoren schließen daher sowohl bei Oxidproben aus Hydroxid wie auch aus Oxalat auf PuO_2 -Kristallbereiche, die in eine reaktive Matrix mit zahlreichen Hydroxid- und Carbonatgruppen eingebunden sind. Erst durch Glühen bei höherer Temperatur wachsen die kristallinen Bereiche, wobei sich die spezifische Oberfläche der Proben verringert, und die Dichte ansteigt. Die hydroxid- und carbonathaltige Schicht wird jedoch zur Absättigung der Oberfläche beibehalten. Auch Lieser und Mitarbeiter (41) weisen auf den Oxidoberflächen sitzende OH-Gruppen hin, deren Anzahl durch Ionenaustauschexperimente ermittelt werden konnte. Die Autoren stellten eine der Zahl der OH-Gruppen proportionale, anfängliche Löse-rate fest.

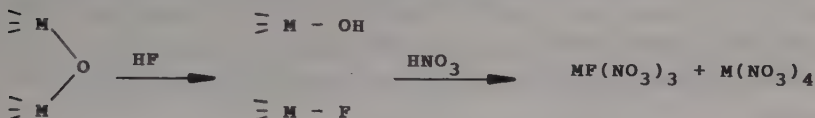
Nach Auflösung der reaktiven Bereiche wird für die weitere Reaktion der Angriff auf die Pu-O Bindungen geschwindigkeitsbestimmend. Als erste Reaktionsstufe erfolgt dabei die Protonierung des Sauerstoffs der M-O Bindung. Dabei üben auch sekundäre Komplexierungsreaktionen des entstehenden Metallions einen Einfluß auf den Lösevorgang aus.

Somit läßt sich die Absolutlöslichkeit von ThO_2 bzw. PuO_2 sowohl als eine Funktion von Säurestärke und Temperatur als auch der Festkörpereigenschaften beschreiben (amorphe Oberflächenschichten, Zahl der reaktiven Gruppen, spezifische Oberfläche, Mischoxid-Anteil), die wieder von der Vorgeschichte (Ausgangsmaterial, Kalzinierungstemperatur) der Oxidprobe abhängen. Das Auflöseverhalten von gesinterten UO_2 , PuO_2 und UO_2/PuO_2 -Pellets in Abhängigkeit der verschiedensten Lösebedingungen wurde unter anderem von Uriarte und Rainey (44) sowie von Baumann und Dahms (39) untersucht. Vogler und Mitarbeiter (45) konvertierten U(VI)/Pu(IV)/Pu(VI)-Nitrate durch Denitrierung (Thermolyse) in die entsprechenden Oxide und bestimmten deren Löslichkeiten.

Zur theoretischen Beschreibung der Lösekinetiken wurden verschiedene Modellansätze aufgestellt (41, 43, 46, 48), jedoch bereitet die quantitative Erfassung der realen Festkörpereigenschaften der Oxide generelle Schwierigkeiten.

Zur Verbesserung des Löseverhaltens von PuO_2 bzw. ThO_2 wurden zahlreiche Verfahren entwickelt. (46, 47), von denen der Zusatz von HF oder Fluoriden zur Salpetersäure am geläufigsten ist.

Fluorid weist jedoch stark korrosive Eigenschaften auf Glas und Edelstahl auf, so daß bei der technischen Anwendung Probleme auftreten. Der lösungsfördernde Einfluß von Fluorid beruht auf dem leichteren Angriff des Fluoridions auf die Metall-Sauerstoff-Bindung.



Der gebildete Fluoro-Nitratokomplex kann bei genügend hoher Salpetersäurekonzentration wieder freies Fluorid zurückbilden, welches weitere M-O Bindungen angreifen kann.

Fluorid zeigt daher einen quasi katalytischen Einfluß auf die Lösereaktion.

Die beobachtbare Löserate ist proportional zur Fluoridkonzentration (nur bei niedriger Fluoridkonzentration).

Da jedoch viele Schwermetalle wie z.B. Zirkon(IV) äußerst stabile Fluoro-Komplexe bilden, müssen bei Gegenwart dieser Ionen erhebliche Fluoridkonzentrationen eingesetzt werden, um eine genügend hohe Konzentration von freiem Fluorid aufrecht zu erhalten.

Der Grund für die hervorragende Löslichkeit von UO_2 in Salpetersäure im Gegensatz zu PuO_2 und ThO_2 liegt in der leichten Oxidierbarkeit von U(IV) und der stark negativen Bildungsenthalpie von Uranylнитrat begründet. Dadurch wird die Gesamtlösereaktion von UO_2 begünstigt ($\Delta G_{298} = -16.9 \text{ Kcal/mol}$).

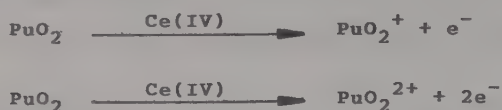


Nach Herrmann (48) erfolgt die Oxidation des Urans an der Phasengrenzfläche unter Beteiligung des Nitrosyl-Kations NO^+ , welches mit Salpetriger Säure im Gleichgewicht steht. Da HNO_2 bzw. NO_x jedoch bei der Lösereaktion gebildet werden, erfolgt der Gesamtprozeß autokatalytisch. Die Unlöslichkeit von UO_2 in nicht oxidierenden Säuren wie z.B. HCl in Abwesenheit von Oxidationsmitteln (auch Luftsauerstoff) weist ebenfalls auf eine Beteiligung von Oxidationsreaktionen beim Auflösen hin.

Eine oxidative Auflösung sollte auch im Falle von PuO_2 möglich sein, wenn das Oxidationspotential der Lösesäure erhöht werden kann.

Durch Zusatz von Ce(IV) -Ionen konnte eine tatsächliche Verbesserung der PuO_2 -Auflösung beobachtet werden. Dabei muß jedoch ständig das zum Ce(III) reduzierte Ce(IV) durch Oxidation in Lösung zurückgewonnen werden. Hierfür käme die geringfügige Rückoxidation durch HNO_3 in Betracht. Außerdem werden Ozon oder elektrolytische Oxidation vorgeschlagen.

Die Oxidation des Plutoniums kann während des Lösevorgangs über die Oxidationsstufe +V oder +VI erfolgen (46):



Die Methode bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß für eine wirksame Auflösung der Oxide erhebliche Cer-Konzentrationen in die Prozeßlösungen eingeschleppt werden müssen, da Ce(IV) durch viele Redoxnebenreaktionen mit Fremdelementen (z.B. Ruthen und Jod) verbraucht wird (46).

Andere Oxidationsmittel wie Ozon, H_2O_2 und $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Gemisch mit Salpetersäure zeigen nach Uriarte (44) keinen positiven Einfluß auf die Löslichkeit von PuO_2 , da die Reagentien durch hoch molare Salpetersäure teilweise zersetzt werden.

Ein elegantes Verfahren ist die elektrolytische, oxidative Auflösung von PuO_2 . Dabei wird PuO_2 an der Anode oxidiert und das Plutonium durch die Lösesäure als PuO_2^{2+} -Ionen herausgelöst.

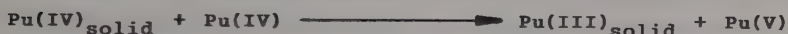
Die bisher dokumentierten Arbeiten gingen jedoch noch nicht über das Versuchsstadium hinaus: So werden trotz eines niedrig kalzinierten Oxids (ex Oxalat 800°C) lange Reaktionszeiten benötigt, die elektrolytische Zersetzung des Lösungsmittels in NH_3 bzw. NO_x bedingt den Verbrauch von HNO_3 und erhöht erheblich den Strombedarf. Außerdem fielen die entstandenen Lösungen nur mit geringer Pu-Konzentration an. Alle diese Faktoren lassen das Verfahren auf den bisherigen Stand noch nicht als wirtschaftlich und technisch realisierbar erscheinen (43).

Nach Ryan und Bray (49) ist jedoch die elektrolytische Auflösung von

PuO_2 unter Mitwirkung von Ag^+ -Ionen möglich. Die Autoren erhielten bei ihren Auflösungsexperimenten innerhalb kurzer Lösezeiten Pu-Konzentrationen von ca. 100g/l.

Nach einer UK-Patentschrift lassen sich PuO_2 und U/Pu-Mischoxide in Gegenwart hoher Plutonium- und Uranbeladungen (200g/l bzw. 100g/l) in Salpetersäure bei Siedetemperatur lösen (50).

Das Plutonium in Lösung soll dabei einen autokatalytischen Effekt an der Festkörperoberfläche ausüben, wobei eine Art Disproportionierung erfolgen soll.



Das gebildete Pu(III) soll sich dadurch leicht aus der Oxidoberfläche herauslösen lassen.

Nach (43) wäre auch ein anderer Mechanismus ohne Redoxreaktion denkbar, der durch Pu(IV) oder ähnliche Ionen (Th(IV)) in Lösung bewirkt werden könnte. Nach diesem Vorschlag könnte Pu(IV) oder Th(IV) durch Wechselwirkung mit der PuO_2 -Oberfläche die Metall-Sauerstoff-Bindungen derart lockern, so daß die Protonierung des Sauerstoffs erleichtert wird.

Experimentell ließ sich jedoch weder durch U(VI) noch durch Th(IV) ein derartiger Einfluß auf die Löslichkeit von PuO_2 in Salpetersäure nachweisen (43).

Unter Autoklavenbedingungen konnten eigene Untersuchungen sogar einen äußerst negativen Einfluß von Pu(IV) oder Pu(VI) auf die Lösereaktion in Salpetersäure aufzeigen.

Von den nichtwäßrigen Aufschlußmethoden seien Formamid/Ameisensäure-Gemische erwähnt, die ebenfalls merkliche Löseeigenschaften auf PuO_2 und ThO_2 aufweisen (43).

Ein maximales Lösepotential wurde im Mischungsbereich zwischen 50 und 80% Ameisensäure erzielt. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, daß das System Salpetersäure/ H_2O verlassen wird, und das gelöste Pu für die Weiterverarbeitung aus dem Lösegemisch abgetrennt werden muß. Außerdem zeigten sich in dem Gemisch auch Nebenreaktionen (braune Niederschläge bei hoher Formamidkonzentration sowie CO-Entwicklung durch Zersetzung der HCOOH).

Auch beim Auflösen von PuO_2 in Salzschnmelzen werden große Mengen Fremd-

ionen eingeschleppt; dies bedingt letztlich auch große Volumina an radioaktivem Abfall. Weiterhin stellen korrosive Salzschnelzen bei den erforderlichen Temperaturen große Anforderungen an das Gefäßmaterial, so daß der technische Einsatz auf Spezialfälle beschränkt sein dürfte. Als mögliche Aufschluß-Systeme seien unter anderem $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und KHSO_4 genannt (47).

Die beschriebenen Grundzüge der heutigen Lösetechniken von PuO_2 und MOX-Brennstoffen zeigen, daß die Suche nach weiteren Wegen zur Lösung dieses Problems durchaus lohnend ist.

Besonderes Interesse dürften dabei Methoden finden, die bei kurzen Reaktionszeiten keine störenden Fremdionen oder große Salpetersäure-Überschüsse benötigen.

2. Arbeitstechniken unter radioaktiven Bedingungen

Die intensive Alpha-, Beta- und Gamma-Strahlung von ^{239}Pu , der begleitenden Pu-Isotope und des Tochternuklids (^{241}Am) erforderten für deren Handhabung spezielle Strahlenschutzmaßnahmen. Zwar wurde weitgehend versucht, die entsprechenden Präparationen mit kleinen Mengen durchzuführen, doch ließ sich bei der Herstellung von Stammlösungen sowie beim Aufarbeiten von Rückständen die Handhabung von größeren Nuklidmengen nicht vermeiden.

Im Rahmen der Umgangsgenehmigung für Plutonium unseres Labors von 20g bürgt jedoch die Einhaltung kurzer Manipulationszeiten, Aufstellung von kleinen "Bleiburgen" und Abschirmwänden aus 3mm Bleiblech sowie größtmöglicher Abstand zum Präparat für ausreichenden Strahlenschutz. Wichtiger jedoch ist beim Arbeiten mit relativ langlebigen, starken Alpha-Strahlern vollständiger Kontaminations- und Inkorporationsschutz. Dies wird durch die ausschließliche Handhabung der Stoffe in Gloveboxen (Alpha-Schutzkästen) erreicht (51). Lediglich kleine Substanzmengen (100 Mikrogramm - 10 mg) konnten in hermetisch verschlossenen und gesicherten Gefäßen für röntgenographische und spektralphotometrische Untersuchungen außerhalb der Glovebox hantiert werden. Ferner wurde Plutonium für die Präparation von Alpha-Spektroskopiezählplättchen in Mengen ($< 10\text{ng}$) weit unterhalb der Freigrenze unter sorgfältigsten Arbeitsbedingungen im Isotopen-Abzug gehandhabt.

2.1 Spezielle Glovebox-Ausstattung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Operationen wurden weitgehend in einem Glovebox-Trakt, der aus drei zusammenhängenden Gloveboxen bestand, durchgeführt: Eine V4A-Edelstahlbox (52) der Firma HEGA (Pforzheim) diente für naßchemische Arbeiten mit korrosiven Reagentien (HNO_3 , NO_2 , HClO_4). In einer mittels eines 200mm Spiralschlauches angeschlossenen Plexiglas-Box wurde die Elektrolysezelle der potentiostatischen Coulometrie aufgestellt. Ferner wurden in der gleichen Box analytische Operationen mit Ionenaustauschern sowie maßanalytische Bestimmungen durchgeführt. An diese Analytik-Box schloß sich über eine Schiebetür eine Wäge-Box an, in der eine oberhalbige Analysenwaage

Sartorius Typ 1201 MP2 installiert war. Durch entsprechende Belüftung des Box-Traktes wurde erreicht, daß keine korrosiven Dämpfe aus der Naß- und der Analytik-Box in die Wägebbox eindringen konnten.

Eine Edelstahl-Inertgasbox der Fa. BRAUN stand für Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß sowie unter Argonatmosphäre zur Verfügung. In dieser Box waren ferner eine empfindliche Zweischalen-Mikrowaage Sartorius Typ 4401, ein Moisture Analyzer der Fa. Dupont de Nemours (Modell 902H) (Wasserbestimmung) und eine Differential-Thermoanalyse-Apparatur (DTA) der Fa. Linseis installiert (53).

In der Edelstahlbox für Naßchemie war außerdem eine Zentrifuge SIGMA 2D in einem am Boxboden angeflanschten Topf installiert (SIGMA Laborzentrifugen, Osterode).

Zum Abnutschen von Flüssigkeiten und zum Evakuieren kleiner Exsiccatoren sowie für alle Arbeiten, bei denen Ölpumpenvakuum nötig war, wurde ein geschlossenes Ölpumpensystem aufgebaut. Der Vakuumanschluß im Inneren der Box führte zu einer Filterpatrone aus Duran-Glas, die mit feiner Quarzwolle zur Vorfilterung und Aerosolabscheidung ausgestopft war. Eine weitere Schicht mit Silicagel diente zur Absorption von Feuchtigkeit. Nach einer Glasfritte D2 zum Rückhalten kleiner, fester Partikel führte die Vakuumleitung durch eine kuppelbare Mediendurchführung nach außen zur Ölpumpe. Der Pumpen-Auspuff führte wiederum über eine Mediendurchführung ins Innere der Box zurück. Die beschriebene Filtervorrichtung auf der Vakuumseite bewahrte die Pumpe auch nach über einjährigen Betrieb vollständig vor Kontamination.

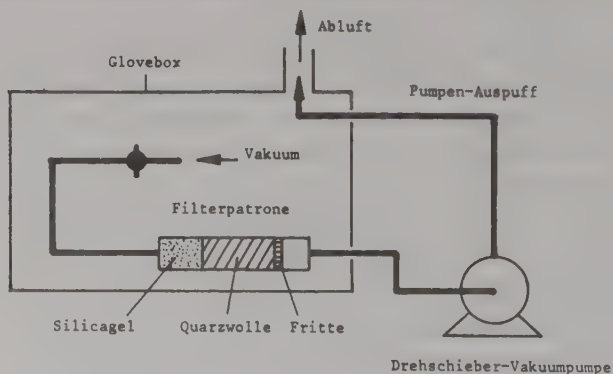


Abb. 1: Geschlossener Ölpumpenkreislauf

Zur Vakuumversorgung von Saugfingern, Exsiccatoren etc. dienten sehr dünne Gummischläuche (Innendurchmesser 4mm, Außendurchmesser 8mm). Zum leichteren Anschluß an die meist größeren Schlaucholiven der Apparaturen wurden an beiden Anschlußenden passende Tüllen aus dickerem Gummischlauch übergesteckt und mit Sekundenkleber (Cyanoacrylat-Basis) befestigt. Wegen dieser Maßnahme konnte auf die dicken, nahezu unflexiblen Vakuumschläuche verzichtet werden, bei deren Verwendung in der Box infolge Platzmangels leicht Gefäße umgestoßen werden können. Die beschriebenen Vakuumleitungen sind demgegenüber sehr flexibel und für Feinvakuum hinreichend dicht. Infolge ihres kleinen Querschnittes werden sie trotz geringer Wandstärke nicht durch den Außendruck flachgequetscht.

2.2 Röntgentechnik

Die röntgenographische Charakterisierung der dargestellten Substanzen erfolgte ausschließlich durch Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer. Infolge der hohen Alpha- und Beta-Aktivitäten und der damit verbundenen Inkorporationsgefahr konnten selbst die für Debye-Scherrer nötigen Substanzmengen von einigen 100 Mikrogramm nur in hermetisch abgeschmolzenen Quarzkapillaren vermessen werden. Hierfür wurden fast ausschließlich Kapillaren von 0,3mm Durchmesser bei einer Wandstärke von 1/100mm der Firma Glas, West-Berlin verwendet. Zur Manipulation und Befestigung der empfindlichen Kapillaren wurde am unteren Ende derselben ein geeigneter Quarzfaden angeschmolzen. Nach einem in unserem Laboratorium üblichen Abfüllverfahren, welches Außenkontamination der Kapillare vermeidet (51), wurden die Kapillaren im Inneren der Box mittels eines Mikrobrenners (Erdgas, Sauerstoff) abgeschmolzen und zur weiteren Manipulation ausgeschleust. Nach einem Dichtigkeitstest unter dem Mikroskop wurden die Kapillaren vorsorglich mit 2m HCl und anschließend mit Aceton von eventueller Restaktivität dekontaminiert, mit Apiezon Q (Sealing Compound) am Goniometerkopf befestigt und einjustiert. Infolge der bei manchen Substanzen auftretenden Röntgenfluoreszenz, erwies es sich als günstig, den in der Kamera befindlichen Röntgenfilm durch eine 0,02mm dicke Nickelfolie abzuschirmen. In solchen Fällen wurde mit ungefiltertem Röntgenstrahl gearbeitet. Auf diese Weise konn-

te meist eine erhebliche Kontraststeigerung der Aufnahme erzielt werden. Bei unkritischen Proben genügte jedoch der Einsatz des mit Ni-Filter ausgeblendeten Strahls ohne Filmabschirmung. Bei Aufnahmen mit höheren Anforderungen an die Genauigkeit und zur Bestimmung von kristallographischen Daten wurde hauptsächlich mit einer Doppelradiuskamera (114,6 mm) gearbeitet. Dies führte bei komplizierteren Reflexmustern zu einer besseren Auflösung der Aufnahme.

Die Belichtungszeit wurde nach vorangegangenen Probeaufnahmen so gewählt, daß bei möglichst kurzer Expositionszeit der Film möglichst lange entwickelt werden konnte (3 - 4 min), da auch dies zur besseren Qualität der Aufnahmen beitrug.

Bei den Plutonylnitraten und den Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten mit hohem Plutoniumanteil mußte die röntgenographische Untersuchung möglichst rasch nach der Präparation erfolgen, da die starke Auroradiolyse unter Freisetzung großer Gasmengen rasch zur Zerstörung des Gitters führte. So konnten bereits wenige Tage nach der Präparation zunehmende Qualitätseinbußen der Aufnahmen beobachtet werden.

Nachfolgende Aufstellung faßt die üblichen Arbeitsbedingungen für die Röntgenaufnahmen zusammen.

Röntgengerät:	Iso-Debyeflex 2002 (R.Seifert u. Co, Ahrensburg)
Kamera:	Durchmesser 57.3mm bzw. 114.6mm (R. Seifert u. Co)
Rundblenden:	Durchmesser 0.6mm
Röntgenröhre:	Cu 2000W 1 · 10mm ² F 60-10, AEG
Hochspannung:	50 kV
Röhrenheizstrom:	35 mA
Strahlung:	Cu - K
Filter:	eingebauter Ni-Filter wahlweise 0.02mm Ni-Folie vor dem Film
Röntgenfilme:	für Ø 57.3mm Agfa Osray M3, Kodak DEF-2 für Ø 114.6mm : Du Pont MRF 31, Kodak DEF-2
Belichtungszeiten:	für Ø 57.3mm : 20min, 40min für Ø 114.6mm : 1h, 4h (Du Pont MRF 31)
Entwickler:	AGFA STRUCTURIX G 127
Fixierbad:	AGFA RÖNTGEN SCHNELLFIXIERBAD G 334

Die Lage der Reflexe wurde ausgemessen und die relativen Intensitäten auf den Filmen visuell geschätzt. Die Berechnung der d-Werte erfolgte durch ein eigenes Rechenprogramm (siehe Anhang), welches auch die graphische Darstellung (Strichdiagramme) und die Speicherung der Daten zur späteren Weiterbearbeitung ermöglichte.

Zur Identifizierung der Substanzen wurde in der Regel der Vergleich mit den entstehenden Uran- und Thoriumverbindungen gesucht.

Im Falle von Isotypie wurden die experimentell bestimmten d-Werte (d_{OBS}) unter Verwendung vorläufiger Gitterkonstanten (Vergleichssubstanz) am Großrechner des Leibnitz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften mit Hilfe eines Rechenprogrammes auf Basis der kleinsten Fehlerquadrate (Prozedur Pulver) verfeinert (d_{CAL}) und auf diese Weise die endgültigen Gitterkonstanten der Verbindungen ermittelt.

2.3 Potentiostatische Coulometrie

Zur quantitativen Plutoniumbestimmung in Lösung oder in festen, löslichen Verbindungen bieten sich eine Vielzahl gravimetrischer, titrimetrischer und potentiometrischer Methoden an (54, 55, 56). Für die vorliegende Arbeit wurde jedoch hauptsächlich das Verfahren der potentiostatischen Coulometrie eingesetzt. Mit dieser Methode kann während einer Analyse sowohl die Gesamtmenge Plutonium als auch dessen Verteilung auf die Oxidations-Stufen von Pu(III), Pu(IV) und Pu(VI) bestimmt werden (57). Dem Verfahren liegt folgendes Grundprinzip zugrunde: Durch elektrochemische Reduktion bzw. Oxidation des in Lösung vorliegenden Plutoniums wird aus der benötigten Ladungsmenge nach dem Faraday'schen Gesetz die vorliegenden Pu-Äquivalente und daraus die Pu-Menge bestimmt. Die Redox-Reaktionen werden bei konstantem Potential gegenüber einer Bezugselektrode durchgeführt. Die Höhe des jeweilig angewendeten Potentials ergibt sich aus polarographischen Messungen und ist in der einschlägigen Literatur gut dokumentiert (57, 58, 59, 60, 61).

Die potentiostatische Coulometrie eignet sich prinzipiell auch zur

Bestimmung von Uran (58). Hierbei ist jedoch Quecksilber als Arbeitselektrode erforderlich, da beim für die Reduktion des U(VI) erforderlichen Potential an einer Pt-Elektrode H_2 -Entwicklung stattfindet. Die Elektrolyse mit Quecksilber brachte jedoch im Rahmen der durchgeführten Analysen keine befriedigenden Ergebnisse (lange Elektrolysezeiten). Außerdem ist die Handhabung und Reinigung von Quecksilber unter aktiven Bedingungen problematisch.

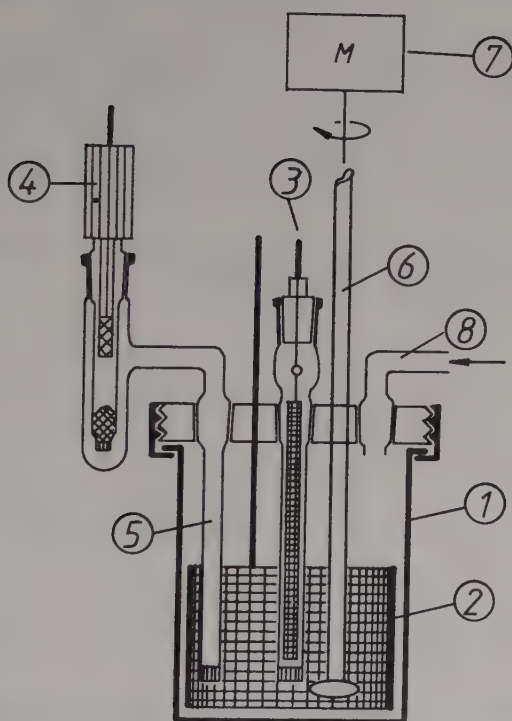
Von einigen Autoren wurden daher Verfahren entwickelt, welche die Bestimmung von Uran und Uran/Plutonium-Gemischen an einer Platin-Elektrode ermöglichen (62, 63). Hierbei wird $4,5\text{m HCl}$ in Gegenwart von ca. 10^{-3}m Bi^{3+} als Elektrolyt verwendet.

Das Wismut erhöht dabei die Überspannung des Wasserstoffs an der Elektrode, ohne daß sich meßbare Mengen Bi an der Elektrode abscheiden (Komplexierung durch Cl^-). Auch diese Methode wurde nicht weiter verfolgt, da sie keine Oxidationsstufen-Bestimmung von Plutonium ermöglicht, und bei der Abfallbehandlung salzsaurer Pu-Lösungen Korrosion der Edelstahl-Glovebox erfolgt. Uran wurde daher in der Regel gravimetrisch bestimmt. In Uran/Pu-Gemischen konnte das Plutonium störungsfrei in $HClO_4$ coulometrisch bestimmt werden.

Für die praktische Anwendung wurde nachstehend aufgeführte Anordnung der Fa. Princeton Applied Research (Vertrieb EG & G - Instruments) eingesetzt. Im einzelnen handelt es sich um das Coulometrie System Modell 9600, sowie um einen kombinierten Potentiostaten und Galvanostaten, Modell 173 mit eingebautem Digital-Coulometer, Modell 179. Das Gesamtsystem sei im folgenden kurz skizziert:

In einer Elektrolyse-Zelle mit 25ml Arbeitsvolumen(1) befindet sich ein Platin-Netz als Arbeitselektrode(2). In die Zelle taucht ein Elektrodengefäß(3), welches ein kleines Platin-Netz als Gegenelektrode beinhaltet und mit $0,5\text{m H}_2\text{SO}_4$ gefüllt ist. Das Elektrodengefäß ist über eine Vycor-Fritte mit dem Elektrolyten im Probengefäß elektrisch verbunden. Eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SKE) dient als Referenzelektrode(4) und taucht in ein Elektrodengefäß(5), das ebenfalls mit $0,5\text{m H}_2\text{SO}_4$ gefüllt ist und über eine Vycor-Fritte mit dem Arbeitselektrolyten im Probengefäß verbunden ist. Zur Durchmischung des Arbeitselektrolyten dient ein Glasrührer(6), der durch einen Synchron-Motor(7) mit

konstanter Drehzahl angetrieben wird. Über einen separaten Inertgasanschluß(8) wird über die Elektrolyt-Oberfläche Stickstoff geblasen, um Sauerstoff auszuschließen.



- | | |
|------------------------------------|-------------------|
| 1 Probengefäß | 5 Elektrodengefäß |
| 2 Platin-Arbeits-elektrode | 6 Rührer |
| 3 Elektrodengefäß mit Pt-Elektrode | 7 Synchron-Motor |
| 4 Ges. Kalomel-Elektrode (SKE) | 8 Inertgas-Einlaß |

Abb. 2: Elektrolysezelle

Der Elektrolysestrom, der während der Messung exponentiell abnimmt, wird über ein eingebautes Drehspulmeßinstrument angezeigt. Zur genauen Verfolgung des Elektrolysestroms am Endpunkt der Bestimmung wurde ein Digital-Millivoltmeter an einem Geräteausgang angeschlossen, an dem der Elektrolysestrom als umgewandelte proportionale Spannung verfügbar ist. Die zeitliche Integration des Elektrolysestromes erfolgt durch elektronische Umwandlung des Stromes mittels eines Operationsverstärkers in eine proportionale Spannung. Diese zeitlich veränderliche Spannung wird einem spannungsgesteuerten Oszillator (VCO) zugeführt. Der VCO liefert letztlich eine der Eingangs-Spannung und damit dem Elektrolysestrom proportionale Impulsfolge, die durch einen Digital-Zähler registriert wird. Durch eine interne Kalibrierung erfolgt so der Read-Out des Zählers direkt in Coulombs (Amperesekunden).

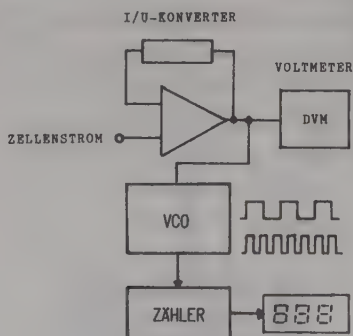


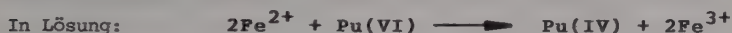
Abb. 3: Prinzip der Stromintegration

Die Durchführung der Plutoniumbestimmung kann prinzipiell in 0.5m H_2SO_4 oder 1m HClO_4 als Arbeitselektrolyt erfolgen, wobei jedoch für jeden Elektrolyten gewisse Einschränkungen zu machen sind. So besitzt HClO_4 nur einen sehr geringen Untergrund-Stom, so daß dieser bei Probenmengen über 1mg Plutonium nicht durch Blindproben berücksichtigt werden muß. Ferner tritt nur eine geringfügige Verunreinigung der Arbeitselektrode auf, so daß diese nur gelegentlich gereinigt werden muß. Zu beachten ist jedoch, daß die Probenlösung kein Pu(VI) enthalten darf, da dieses ohne Zusätze nur in H_2SO_4 vollständig zum Pu(III) reduziert werden kann, was bei der Bestimmung in HClO_4 zu niedrige Pu-Werte ergibt. In der Praxis wird daher bei der Anwesenheit von Pu(VI) in der Probe mit

0.5m H₂SO₄ gearbeitet, wenngleich damit längere Elektrolysezeiten sowie häufiges Reinigen der Elektrode verbunden ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch weitgehend mit einer anderen Methode gearbeitet, die sowohl den Einsatz von 1m HClO₄ gestattete, als auch die bereits erwähnte Oxidationsstufen-Analyse des Pu ermöglichte (57).

Bei dieser Methode handelt es sich um eine sekundäre coulometrische Analyse, da die eigentliche Reduktion von Pu(VI) durch elektrolytisch erzeugtes Fe²⁺ erfolgt. Hierfür wird pro Bestimmung 1mg Fe³⁺ zugesetzt. Bei einem Potential von +285mV gegen die SKE laufen folgende Reaktionen ab:



Für die Erfassung der Oxidationsstufenverteilung sind insgesamt drei Elektrolyse-Zyklen erforderlich:

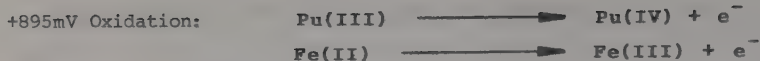
Im ersten Schritt bei +895mV gegen SKE wird der Anteil von Pu(III) durch Oxidation erfaßt:



Bei der nachfolgenden Reduktion wird sowohl das Plutonium, das jetzt ausschließlich als Pu(VI) und Pu(IV) vorliegt, sowie das eingesetzte Fe³⁺ reduziert:



Im letzten Elektrolyseschritt, der Rückoxidation, wird die Gesamtmenge Plutonium ermittelt:



Dabei ist die Menge Pu(III) aus der Ladungsmenge Q_1 (in Cb) der ersten Elektrolyse sowie dem Atomgewicht (A_{Pu}), der Faradaykonstante (F) sowie der Zahl der umgesetzten Ladungsäquivalente (n) erhältlich:

$$\text{Pu(III)} = \frac{Q_1 \cdot A_{\text{Pu}}}{n \cdot F} = \frac{Q_1 \cdot 239.56^*}{1 \cdot 96493} = \frac{Q_1}{0.4028} \quad (\text{mg})$$

*Vergl. Kap. 3

Die Menge Pu(VI) errechnet sich aus der Differenz der Ladungen von Elektrolyse-Schritt zwei und drei. Bei $n = 2$ gilt:

$$\text{Pu(VI)} = \frac{Q_2 - Q_3}{2 \cdot 0.4028} \quad (\text{mg})$$

Die Gesamtmenge Pu ergibt sich schließlich aus der dritten Elektrolyse mit $n = 1$, wobei die durch das zugesetzte Eisen(III) entstandene Ladungsmenge berücksichtigt werden muß:

$$\text{Pu}_{\text{gesamt}} = \frac{Q_3 - Q_{\text{Fe}}}{0.4028} \quad (\text{mg})$$

Die Menge Pu(IV) wird aus der Differenz von $\text{Pu}_{\text{gesamt}}$ und Pu(VI) sowie Pu(III) bestimmt:

$$\text{Pu(IV)} = w\text{Pu}_{(\text{ges.})} - (w\text{Pu(VI)} + w\text{Pu(III)}) \quad (\text{mg})$$

Für die praktische Durchführung der Analyse wurde zunächst vor der Probenzugabe die HClO_4 im Probengefäß 10 min unter Rühren mit Stickstoff gesättigt. Anschließend erfolgte jeweils eine etwa 10 Minuten dauernde Vorelektrolyse unter N_2 bei +285mV und +895mV, um Verun-

reinigungen im Elektrolyten oder an der Arbeitselektrode zu beseitigen. Gegen Ende dieser Vorelektrolysen betrug die Spannung am Digitalvoltmeter etwa 0.1 - 0.5mV (Untergrundstrom).

Anschließend erfolgte die Zugabe von genau 250 Mikroliter Fe^{3+} -Lösung (Fe(III)-Nitrat in 1m HNO_3 , ca. 4mg/ml Fe^{3+}).

Die Zugabe der Probe erfolgt im Falle von Lösungen mittels Lambdapietten (20 - 350 Mikroliter). Bei festen, löslichen Proben wurden die kleinen Wägegefäße nach dem Öffnen zusammen mit der Probe in das Elektrolysegefäß eingebracht, um Verluste zu vermeiden. Zur Eliminierung von Salpetriger Säure wurden pro Bestimmung ca. 150mg fester Amidosulfonsäure zugegeben.

Anschließend wurde bei +895mV, +285mV und wieder bei +895mV elektrolysiert, wobei in der Regel nach jeweils 10 Minuten die registrierte Ladungsmenge notiert wurde, falls das Digitalvoltmeter nur mehr 0.1 - 0.5mV (Untergrundstrom) anzeigte. Anderenfalls wurde weiterelektrolysiert, bis diese Werte annähernd erreicht waren.

Durch Blindwert-Bestimmungen, bei denen als Probe nur 250 Mikroliter Fe^{3+} und Amidosulfonsäure zugesetzt wurde, konnten für die entsprechenden Elektrolyse-Potentiale die Blindwerte, die durch Untergrundstrom und zugesetztes Fe^{3+} hervorgerufen wurden, ermittelt werden. Dabei wurden jeweils nach 10 Minuten im einminütigen Abstand die entsprechenden Werte abgelesen, die dann bei den Analysen berücksichtigt wurden. So wurde bei jedem Elektrolyse-Schritt der zeitlich entsprechende Blindwert substrahiert, und aus den so erhaltenen Werten konnte die genaue Plutoniummenge berechnet werden. Für die schnelle Auswertung und Dokumentation der Messungen wurde ein spezielles Pascal-Programm geschrieben (siehe Anhang).

Zur Reinigung der Elektrode wurde gelegentlich reine 0.5m H_2SO_4 bei +1.8 - 2.0V für einige Minuten elektrolysiert. In größeren Abständen wurde die Elektrode kurz in Königswasser getaucht und sofort gründlich mit H_2O abgespült, um die Oberfläche zu reaktivieren, da dies für den quantitativen Verlauf der Elektrodenreaktionen unerlässlich ist.

2.4 Spektralphotometrische Untersuchungen

Zur halbquantitativen Oxidationsstufen-Bestimmung wurde neben der potentiostatischen Coulometrie die Spektralphotometrie im Bereich von 900 - 350nm eingesetzt (64, 65). Für die Untersuchungen stand ein Spektralphotometer vom Typ UV5240 der Fa. Beckman zur Verfügung.

Als Probenmedium wurde 1m HClO_4 bzw. HNO_3 verwendet. In seltenen Spezialfällen wurde die Probe auch in 14m HNO_3 aufgenommen.

Es wurden ausschließlich mit P.E.-Stopfen verschließbare Kunststoffeinweg-Küvetten (10mm Schichtdicke) verwendet. Diese wurden zur Probenbeschickung in einen Plexiglas-Block eingesetzt und von einem Helfer in der Schleuse der Glovebox bereit gehalten. Die Probenzugabe erfolgte nun bei geöffneter Schleusen-Türe vom Inneren der Glovebox durch "Eppendorff"-Automatikpipetten bzw. Pasteurpipetten, ohne die Außenflächen der Küvette zu kontaminieren. Nach dem sofortigen Verschließen der Küvette und einer Kontaminationskontrolle konnte die Probe schließlich im Transport-Block zum Spektralphotometer gebracht und vermessen werden. Nach erfolgter Messung wurde die Probe wieder in die Box zurückgeschleust. Reine Pu(III)-, Pu(IV)- bzw. Pu(VI)-Lösungen zeigen charakteristische Absorptionsspektren mit teilweise scharfen Absorptionspeaks, die als Analysenpeaks für die betreffende Oxidationsstufe verwendet werden.

Im Falle von Pu(VI) befindet sich ein intensives, extrem scharfes Absorptionsmaximum bei 831nm. Pu(IV) besitzt neben einigen breiten Absorptionsbanden ebenfalls einen scharfen Peak bei 476nm. Infolge dieser beiden intensiven Absorptionspeaks ist es möglich, sowohl kleine Mengen Pu(IV) in Pu(VI)-Lösungen als auch geringe Pu(VI)-Mengen in Pu(IV)-Lösungen nachzuweisen bzw. unter Verwendung von Vergleichsspektren halbquantitativ zu bestimmen (52). Das Absorptionsspektrum von Pu(III) hingegen weist lediglich breite Banden und kleine verbreiterte Absorptionspeaks auf, von denen ein Peak bei 665nm sowie zwei höckerartige Absorptionen bei ca. 602nm und 560nm jedoch ebenfalls sehr charakteristisch für Pu(III) sind.

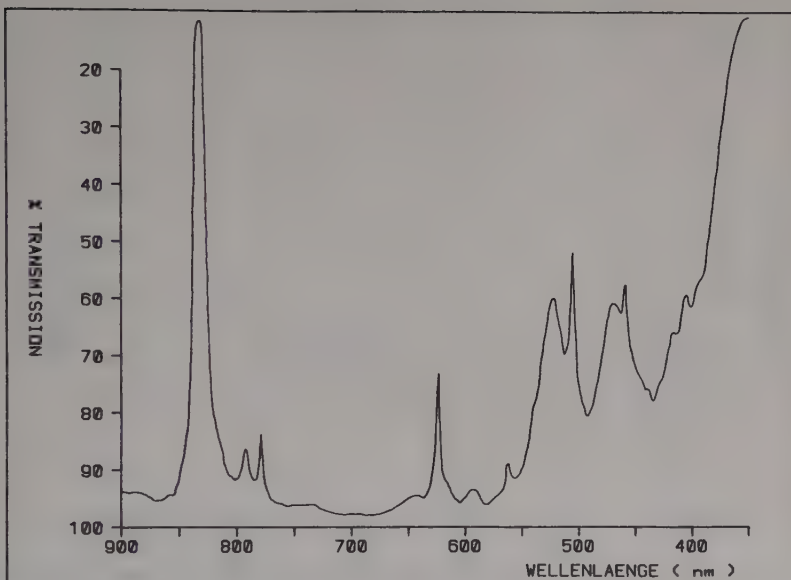


Abb. 4: Absorptionsspektrum von Pu(VI) in 1m HClO₄

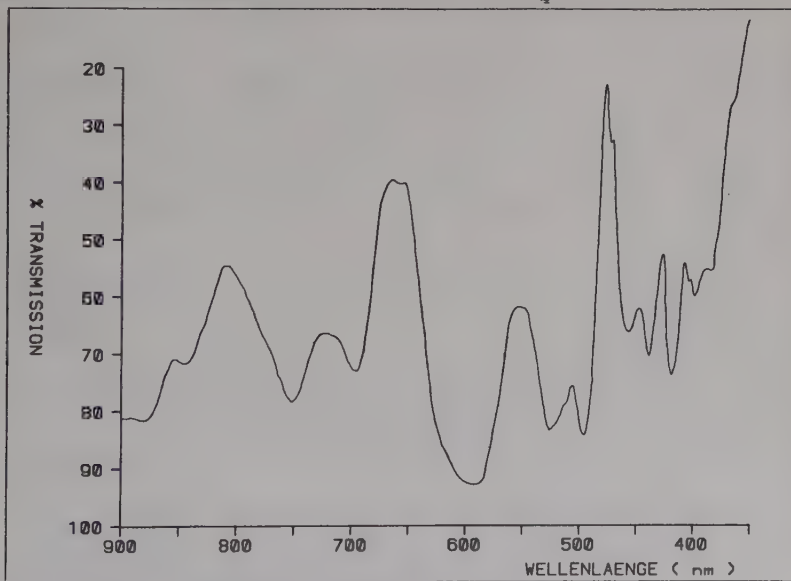


Abb. 5: Absorptionsspektrum von Pu(IV) in 1m HClO₄

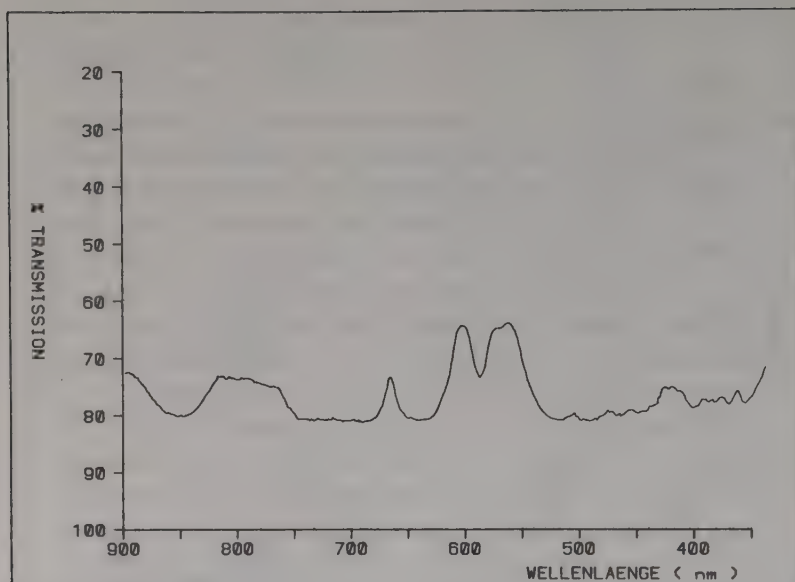


Abb. 6: Absorptionsspektrum von Pu(III) in 1m HClO₄

Bei Verwendung von >4m Salpetersäure als Proben-Medium zeigen sowohl Pu(VI) als auch Pu(IV) Veränderungen im Spektrum: Beim Pu(VI) tritt ein weiterer Absorptionspeak bei 812nm infolge der Bildung des Komplexes $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ auf (66), beim Pu(IV) erscheint jedoch ein vollständig verändertes Spektrum aufgrund der Bildung des Hexanitratokomplexes $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.

Interessanterweise erscheinen auch eine Reihe von Veränderungen im Absorptionsspektrum von Pu(IV) in 10%iger HClO₄, wenn die HNO₃-Konzentration in Lösung sehr klein wird:

Am signifikantesten hiervon ist das Aufspalten des Pu(IV)-Analysenpeaks bei 476nm in ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 470nm. Ferner ist ein deutliches Anwachsen der Absorptionen bei 507nm, 448nm, 426nm, 406nm und 367nm zu erkennen.

Nachfolgende Absorptionsspektren (Abb. 7 - 9) wurden nach Aufnahmen von jeweils aliquoten Teilen 1m, 3m bzw. 7m salpetersaurer Pu(IV)-Lösungen (Pu-Konzentration ca. 39mgPu/ml entsprechend 0.16m Pu/l) in 1m HClO₄ erhalten.

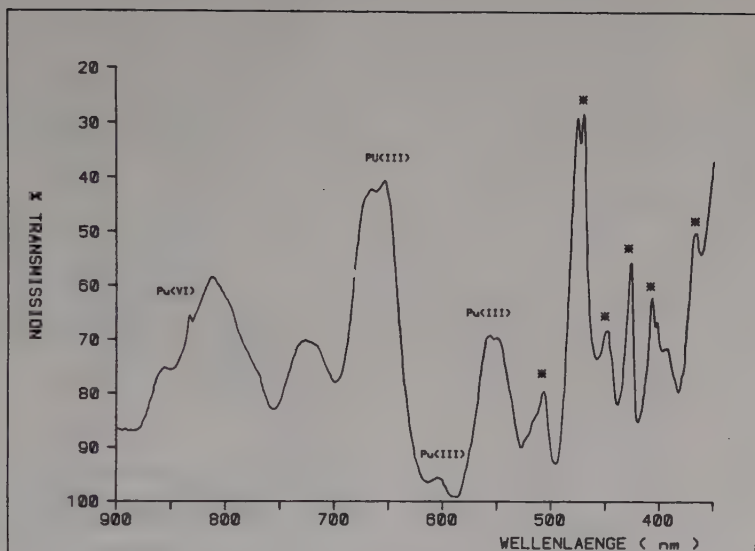


Abb. 7: Absorptionsspektrum von Pu(IV) 1m HNO₃ in HClO₄

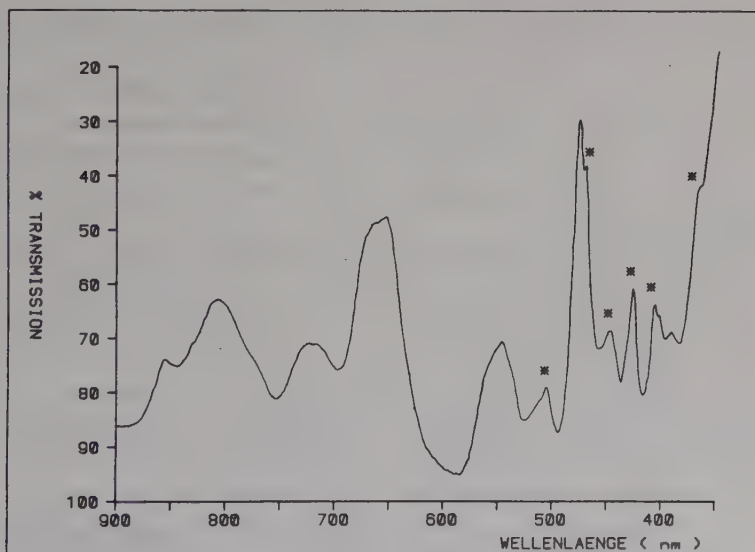


Abb. 8: Absorptionsspektrum von Pu(IV) 3m HNO₃ in HClO₄

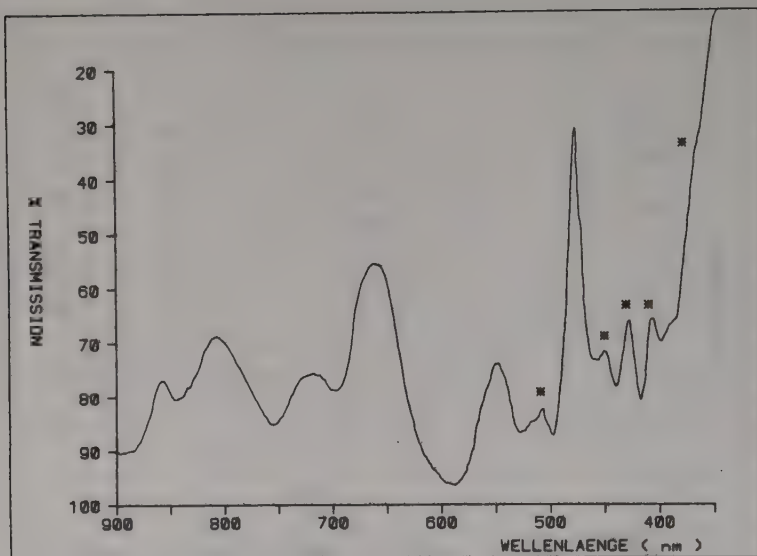


Abb. 9: Absorptionsspektrum von Pu(IV) 7m HNO₃ in HClO₄

Das Auftreten des Peaks bei 470nm und die Zunahme der in den Spektren (Abb. 7-9) markierten Absorptionen ist durch das Auftreten von solvatisierten Pu⁴⁺_{aq}-Ionen erklärbar, da Pu(IV) durch HClO₄ kaum komplexiert wird. Bei Gegenwart von Nitrat wird Pu(IV) jedoch zum Pu(NO₃)³⁺-Ion komplexiert, welches die gewohnte Absorption bei 476nm aufweist. Auf diese Weise nimmt die Intensität des 470nm-Peaks mit zunehmender NO₃⁻-Konzentration ab (64).

In schwach sauren Plutonium(IV)-Lösungen kann sich besonders bei höheren Pu-Konzentrationen kolloidal in Lösung vorliegendes Plutonium(IV)-Polymer ausbilden. Diese Spezies tritt auch beim Auflösen von gealterten und reduzierten Plutonylnitrat in Wasser oder stark verdünnten Säuren auf (Vergl. Kap. 8.7.2). Charakteristisch für in Lösung vorliegendes Pu(IV)-Polymer ist neben einigen breiten Absorptions-Banden die starke Absorption der Lösung unterhalb 500nm.

Die qualitative Erfassung von Pu(IV)-Polymer war insofern von Bedeutung, da die potentialcoulometrische Bestimmung in Lösung vorliegendes Pu-Polymer nicht erfaßt, und so zu niedrige Analysenwerte für Pu ermittelt werden.

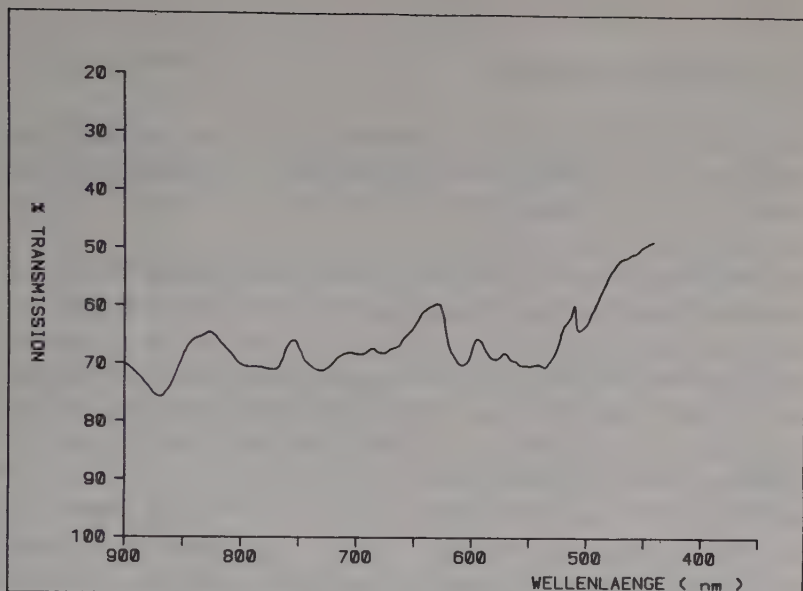


Abb. 10: Absorptionsspektrum von Pu(IV)-Polymer

2.5 DTA-Untersuchungen

Mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA) wurde das thermische Verhalten (Abbau, Schmelzpunkte, Dehydratisierungen) der dargestellten Verbindungen untersucht. Zum Einsatz kam hierfür ein Gerät der Firma Linseis, Selb.

Die Apparatur war in einer Argon-Inertgas-Box installiert, so daß der thermische Abbau in der Regel unter Argon-Atmosphäre erfolgte.

Die Proben von 10 - 25mg wurden auf der elektronischen Mikrowaage in Al-Oxid Tiegelchen von 0.1ml Inhalt eingewogen und gegen einen Referenztiegel mit Aluminiumoxid-Füllung gefahren. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug in der Regel 5°C/min.

2.6 Wassergehaltsbestimmungen

Zur Bestimmung des Wasser- bzw. Kristallwassergehalts von Substanzen diente ein in der Inertgasbox eingebauter Moisture-Evolution-Analyser Modell 902H der Fa. Dupont (53).

Dem Gerät liegt folgendes Meßprinzip zugrunde:

Die Probensubstanz wird in einem trockenen Argonstrom in einem Rohr-Ofensystem erhitzt und der freigesetzte Wasserdampf einer Elektrolysezelle zugeführt, die mit P_2O_5 ausgekleidet ist. Die mit dem Wasserdampf gebildete Phosphorsäure wird elektrolytisch wieder zerlegt. Dabei wird der fließende Elektrolysestrom wiederum elektronisch integriert. Nach vorgegebener Meßzeit (30 - 40 Minuten) kann das Ergebnis direkt in Mikrogramm Wasser abgelesen werden.

Für die Kalibrierung des Gerätes wurde vor einer Meßreihe $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ als Eichsubstanz in ein Probenschiffchen aus Quarz eingewogen und der Wassergehalt bestimmt. Nach Abschluß der Messung wurde die durch Abgabe des Kristallwassers bedingte Massendifferenz durch Rückwägung bestimmt. Anschließend wurde die theoretisch freigesetzte Wassermenge berechnet und sowohl mit der Wägung als auch mit der Anzeige des Gerätes verglichen. Durch Einführung eines Gerätefaktors F , der den Wirkungsgrad der Elektrolysezelle repräsentiert, wurden die Meßergebnisse der zu untersuchenden Proben entsprechend korrigiert.

$$F = \frac{m_{H_2O} (BaCl_2 \cdot 2H_2O)_{theor.}}{m_{H_2O} (BaCl_2 \cdot 2H_2O)_{gef.}}$$

$$m_{H_2O}(Probe) = F * m_{H_2O} (gef.)$$

Ferner wurde der Blindwert infolge des Untergrundstromes der Elektrolysezelle während der Meßzeit sowie infolge des am leeren Probenschiffchen anhaftenden Wassers durch eine Blindmessung ohne Probe bei vorgegebener Meßzeit bestimmt. Dieser Blindwert wurde ebenfalls bei jeder Messung berücksichtigt. Die Probengrößen wurden derart gewählt, daß mit einer Freisetzung von ca. 1 - 1.5mg H_2O gerechnet werden konnte.

2.7 Nitrat-Analytik

Bei der Untersuchung der Plutoniumnitrate war eine selektive Bestimmung des in den Verbindungen enthaltenen Nitrates notwendig. Ferner sollte mit dieser Methode der Abbau des Nitrates infolge Autoradiolyse der Substanz verfolgt werden.

Von den verschiedenen photometrisch durchführbaren Bestimmungen von Nitrat wurde der gravimetrischen Bestimmung mit Nitron der Vorzug gegeben.

Salpetersäure bildet mit Nitron (1,4-Diphenyl-3,5-endanilo-triazolin-(4,5)) ein in H_2O sehr schwer lösliches Salz, während das entsprechende Acetat sehr leicht löslich ist (67).

Störungen werden im hier interessierenden System zunächst nur durch Nitrit verursacht, das jedoch leicht durch Zugabe von Amidosulfonsäure eliminiert werden kann.

Zur Erprobung des Verfahrens unter den späteren aktiven Bedingungen wurde der Nitratgehalt von Uranylnitrat-Hexahydrat in Anlehnung der Methode von Winkler bestimmt (68). Dabei wurde jedoch der Arbeitsmaßstab auf ca. $1\text{mg} - 5\text{mg NO}_3^-$ pro Analysenprobe verkleinert. Eine weitere Verringerung des Maßstabes erschien nicht als sinnvoll, da für die aktiven Analysen nur eine Waage mit einer max. Auflösung von $0,1\text{mg}$ zur Verfügung stand, und sich die Wägefehler bei kleinen Auswaagen zunehmend bemerkbar machten.

Als Reagenzlösung wurden 5g Nitron (MERCK) in 50ml 5%iger Essigsäure gelöst. Anschließend wurde die rötliche Lösung durch eine D4-Fritte abgesaugt.

Da sich aus der Lösung noch nach Tagen feinteilige, harzige Verunreinigungen abscheiden können, war es auf jeden Fall erforderlich, die Lösung vor Gebrauch erneut durch ein feinporiges Filter zu filtrieren. Die Haltbarkeit der Lösung betrug einige Wochen.

Für erste Versuche wurden jeweils ca. 20mg Uranylnitrat-Hexahydrat in 25ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach dem Auflösen in $10\text{ml H}_2\text{O}$ und $0,1\text{ml}$ konz. Essigsäure und nach Erwärmen auf etwa 60°C unter einer IR-Lampe wurde 1ml Nitron-Lösung zugegeben.

Dabei ist es wichtig, daß der Niederschlag nicht sofort ausfällt, sondern sich langsam binnen ca. 30s als feine, fast farblose Nadeln

ausbildet. Anderenfalls können Verunreinigungen aus dem Fällungsreagenz mitgefällt werden, was zu erhöhten Nitrat-Werten führt.

Nach dem Stehen über Nacht wurde der Kolben einige Stunden in Eiswasser gekühlt, der kristalline, nadelige Niederschlag sorgfältig in einen Porzellantiegel überführt und abgesaugt. Zum quantitativen Überführen des Niederschlags wurde das abgesaugte Filtrat verwendet. Schließlich wurde portionsweise mit 5ml gesättigter Nitronnitrat-Lösung gewaschen. (Zur Herstellung der Lösung wurde reines Nitronnitrat unter Rühren in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten über Nacht filtriert. Da die meist noch übersättigte Lösung nach Tagen erneut Nitronnitrat aus-schied, empfiehlt es sich, die Lösung rechtzeitig anzusetzen und vor Gebrauch erneut zu filtrieren).

Der Filtertiegel mit dem Niederschlag wurde anschließend bei 110°C 3h lang getrocknet.

Die Nitratmenge als HNO_3 errechnet sich nach:

$$m \text{ HNO}_3 = m \text{ Nitronnitrat} \cdot 0.1679$$

Mit dieser Methode konnte der für das verwendete Uranyl-nitrat-Hexahydrat theoretisch errechnete Nitratgehalt auf etwa 0,5% genau reproduziert werden.

Für die weiteren Versuche wurde das Uranyl-nitrat in Filterbecher nach Emich eingewogen, bei denen das Fällungsgefäß gleichzeitig als Filtrier- und Wägegefäß dient. Somit erübrigt sich das Transferieren der kleinen Niederschlagsmengen, was die Gefahr von Verlusten birgt.



Abb. 11: Filterbecher nach Emich

Während sich bei der Nitratanalyse des Uranylnitrats das Schwermetall nicht als störend erwies, traten besonders bei gealterten Plutonylnitraten erhebliche Störungen infolge Pu(IV)-Polymerbildung auf. Für diese Analysen mußte daher das Plutonium vorher entfernt werden. Aus Testversuchen unter den geplanten aktiven Bedingungen zur Bestimmung des Nitratgehalts von Uranylnitrat-Hexahydrat, die gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten erbrachten, wurde nachfolgendes Verfahren für die Plutoniumnitrate entwickelt:

Zu diesem Zweck wurden ca. 50mg Pu-Nitrat in einem speziellen Wägegefäß mit einer Mikrowaage auf 10 Mikrogramm genau eingewogen.

Das Wägegefäß wurde aus einem Präparatengefäß (Durchmesser 9mm) mit PE-Stopfen durch Absägen des Bodenteils bis auf eine Länge von 10mm hergestellt. Das unten offene "Gefäß" wurde nun leicht in Tauchlack eingetaucht (Hochviskoser Lack für kunsthandwerkliche Zwecke, Fa. C. Kreul, 8550 Forchheim). Das sich bildende Lackhäutchen wurde anschließend einige Tage getrocknet.

Das mit der Substanz beschickte Wägegglas wurde durch Abnahme des Stopfens vorsichtig geöffnet und in einen Trichter gestellt, der sich auf einer kleinen Ionenaustauschersäule (Länge ca. 10cm, Durchmesser 7mm, Füllung mit Lewatit SP 1080, 70 - 150 mesh, Na⁺-Form, Merck) befand. Mit einem spitzen Glasstab wurde nun das Kunststoff-Häutchen am Boden des Wägeglasses durchstoßen und die Substanz mit H₂O und 250 Mikroliter konz. Essigsäure quantitativ auf die Austauschersäule gespült. Nach Verwerfen von 1ml Vorlauf (halbes Eigenvolumen der Säule) wurden 10ml natriumnitrat-haltiges Eluat in einem graduierten Zentrifugenglas aufgenommen. Weitere 12ml Eluat (Nachlauf) wurden in einem separaten Zentrifugenglas aufgefangen. Während jedoch Proben von frischem Plutonylnitraten plutoniumfreie Eluate ergaben, konnte bei lang gelagerten Proben beim Auflösen gebildetes kolloides, grünes Pu(IV)-Polymer als Anion die Kationen-Austauschersäule passieren. In diesen Fällen wurde die grün gefärbte Hauptfraktion und der Nachlauf ca. 10 - 15 Minuten unter der IR-Lampe erwärmt. Dabei flockte aus der Hauptfraktion das grüne Polymer aus, während der farblose Nachlauf immer klar blieb. Die Abb. 12 zeigt das beschriebene Wägegglas und das Aufbringen der Probe auf die Austauschersäule.

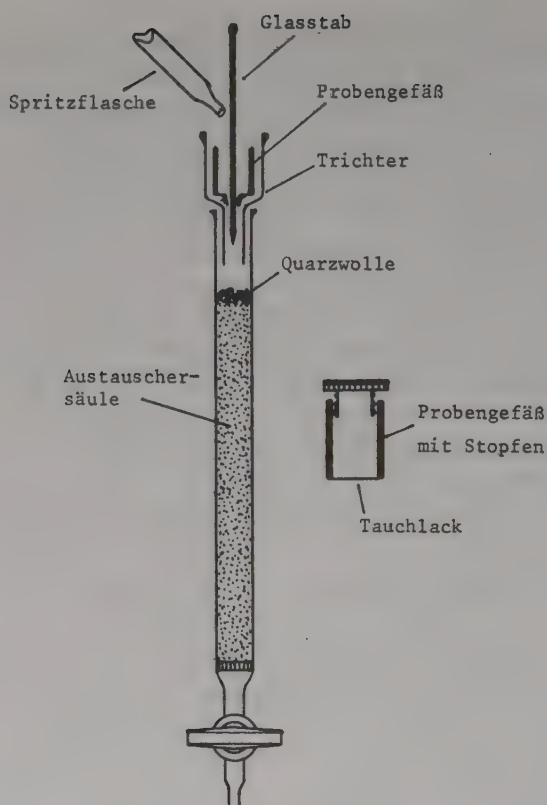


Abb. 12: Austauschersäule und Probengefäß

Nach dem Abzentrifugieren des geflockten Pu-Polymers wurde das jetzt klare, farblose Zentrifugat in einen 25ml Meßkolben transferiert. Der Niederschlag wurde dann unter Verwendung des Nachlaufs mit H_2O mehrfach ausgewaschen und die Waschlösungen quantitativ in den 25ml Meßkolben überführt. Schließlich wurde mit H_2O auf 25ml aufgefüllt.

Für die eigentliche Nitratanalyse wurden je 2 Filterbecher (D2-Fritte) nach Emich mit je 10ml nitrat-haltiger Lösung aus dem Meßkolben beschickt und zur Zerstörung von Nitrit 3 Tropfen Amidosulfonsäure zugesetzt. Nach zehnminütigem Erwärmen unter der IR-Lampe auf 60 - 70°C wurde in jedes Filtriergefäß 1ml Nitronlösung gegeben und kurz umge-

schwenkt. Nach kurzer Zeit schied sich das Nitronnitrat wieder als feiner, nadeliger Niederschlag aus. Nach dem Stehen über Nacht wurden die Filtergefäße einige Stunden in Eiswasser gekühlt und noch kalt abgesaugt. Anschließend wurde jeweils mit 0.5ml H_2O nachgespült und die Niederschläge portionsweise mit jeweils insgesamt 5ml gesättigter Nitronnitratlösung gewaschen. Schließlich wurden die Filtergefäße im Vakuum-Exsiccator über Silicagel über Nacht getrocknet und ausgewogen.

Auch bei einem anderen, weitgehend ähnlichen und ebenfalls an Uranyl-nitrat erfolgreich erprobten Verfahren konnte nicht vollständig verhindert werden, daß ein Teil des im gealterten Nitrat enthaltenen Plutoniums die Austauschersäule passieren konnte.

Hierbei wurde die Probe mit 0.25ml 1N H_2SO_4 auf die Säule gespült, um den pH-Wert im stark sauren Bereich zu halten.

Nach dem zumindest teilweisen Austausch wurde die Hauptfraktion wieder mit 0.25ml 1N NaOH neutralisiert, und das Pu-Polymer gegebenenfalls durch Erwärmen ausgeflockt. Dem Meßkolben wurden schließlich 0.25ml konz. Essigsäure zugegeben. Der weitere Gang der Analyse erfolgte in beschriebener Weise.

2.8 Alpha-Spektroskopie

Als Alpha-Meßplatz stand folgende Meßkette zur Verfügung:

Silena Halbleiterdetektor Typ PP-450-100-28, Silena Vakuum-Kammer, Modell 7937, Berthold Geräteeinschübe: Spectral Amplifier LB 3811, Single Channel Analyser LB 3815, Power Supply LB 3896. Die Aufzeichnung und Auswertung der Messungen erfolgte auf einem Apple IIe Personal-Computer mittels eines Programms der Fa. Berthold. Die Verbindung der Meßelektronik zum Computer erfolgte über ein Interface der Fa. the Nucleus (Micro ADC Modell 811) .

Die Abb. 13 zeigt den schematischen Aufbau.

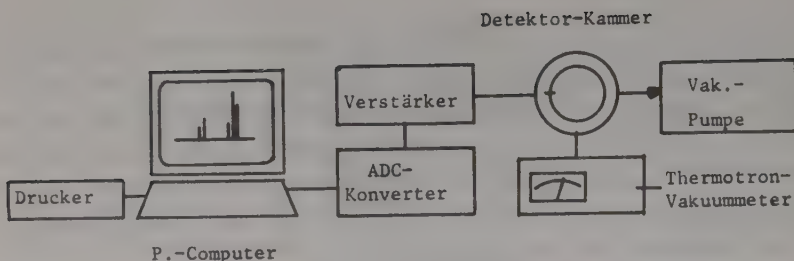


Abb. 13: Alpha-Meßplatz

2.8.1 Kalibrierung des Meßplatzes

Zu Beginn der Messungen mußte die Korrelation von beobachteter Alpha-Energie und deren Kanalzuordnung bestimmt werden. Hierfür wurden einige unabgeschirmte Nuklid-Standards für Eichzwecke eingesetzt:

Mischnuklid-Standard ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cm (Amersham)

^{210}Po -Standard (The Nucleus)

^{237}Np -Standard auf Pt-Blech (Eigene Herstellung)

Hervorragende Alpha-Standards stellen einige Nuklide der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen dar, die sich leicht aus den gasförmigen Emanationen der betreffenden Mutternuklide gewinnen lassen.

Hierfür wurde in einer geschlossenen Apparatur ThO_2 bzw. Pechblende in Kontakt mit einer Metallelektrode (Anode) gebracht. Darüber wurde ein Pt-Plättchen aufgehängt und mit dem negativen Pol einer Spannung von ca. 600 V verbunden. Nach 1-2 Tagen hatten sich in beiden Fällen genügend Tochternuklide der jeweiligen Emanationen (Rn) abgeschieden.

Im Falle von $^{232}\text{ThO}_2$ als Ausgangsnuklid (Thorium-Kuh) konnten ^{212}Po und ^{212}Bi auf dem Plättchen isoliert und direkt vermessen werden (69, 70).

Bei Verwendung einer natürlichen Pechblende konnten ^{214}Po aus der Uran/Radium-Reihe und ^{211}Bi aus der Actinium-Reihe im Gemisch auf dem Plättchen vermessen werden.

Infolge der vernachlässigbaren Schichtdicke (keine Selbstabsorption) der Präparate bei zugleich hoher spezifischer Aktivität der abgeschiedenen Nuklide zeichnen sich diese Standards durch extrem scharfe Peaks aus. Von Nachteil ist allerdings die kurze Haltbarkeit von einigen

Stunden. Die Abb. 14 zeigt ein typisches Alpha-Spektrum bei Verwendung einer "Thorium-Kuh":

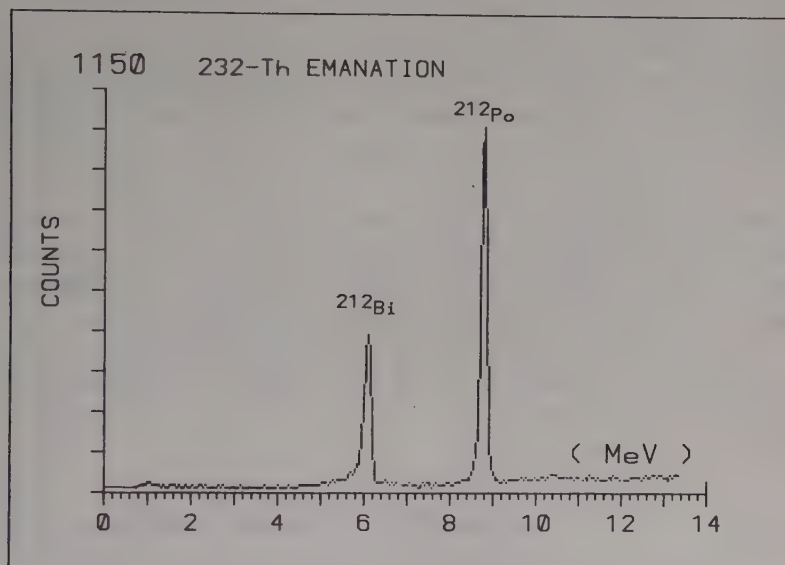


Abb. 14: Alpha-Spektrum der Tochternuklide von ^{220}Rn
(Thorium-Emanation)

Die Auswertung der Eichmessungen zeigt Abb. 15, aus der eine hinreichend lineare Beziehung zwischen registrierter Energie und Kanallage hervorgeht. Mit Hilfe der in der Literatur für die jeweiligen Nuklide angegebenen Alpha-Energien konnte nun eine Energie-Skalierung vorgenommen werden (3, 71).

(MeV) E-ALPHA

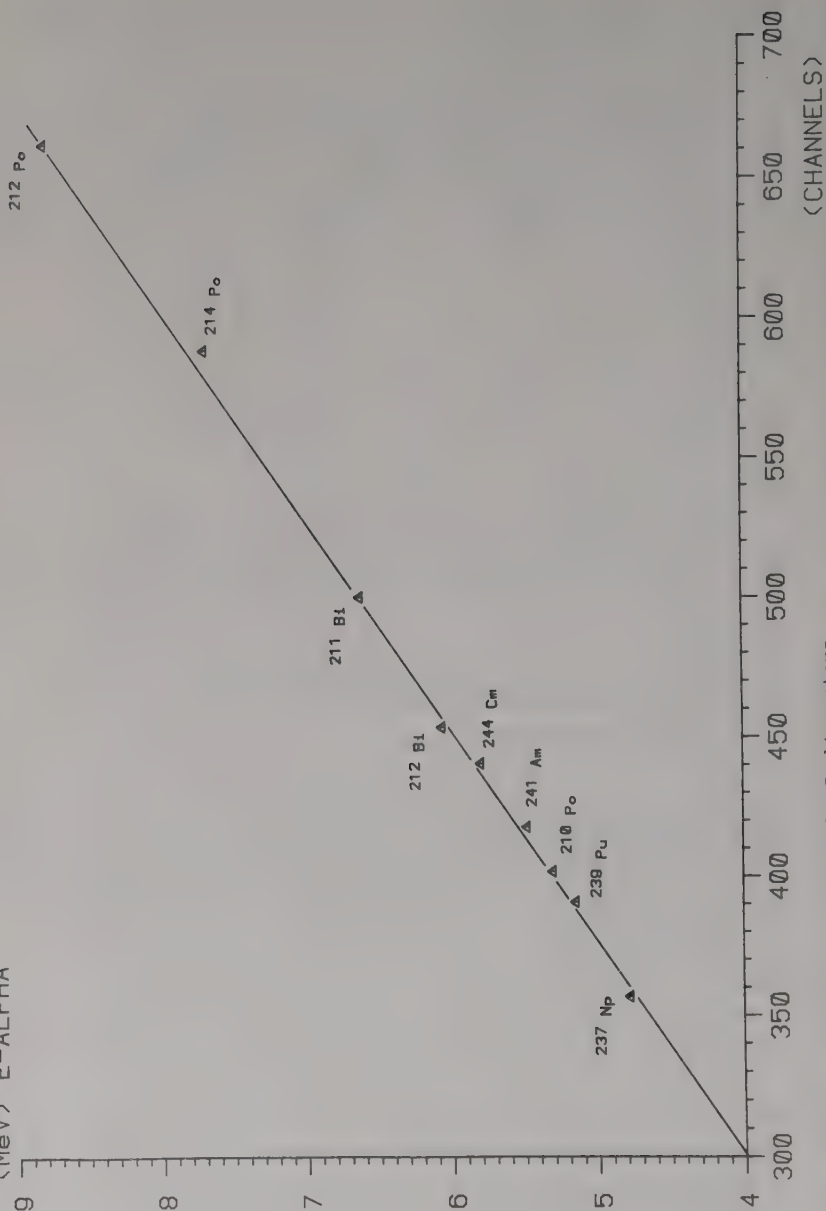


Abb. 15: Energie-Eichung des Alpha-Spektrometers

2.8.2 Vorbereitung der Zählproben

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Präparation der Zählproben grundsätzlich aus reinen, salpetersauren Plutoniumlösungen ohne Fremdelektrolyte. Da die durchgeführten Messungen zudem nur halbquantitativer Natur waren, erschien es vertretbar, die Proben nicht elektrolytisch abzuscheiden.

Aliquote Teile der Ausgangslösungen wurden zuerst durch aufeinanderfolgendes Aufnehmen in 1m HNO_3 und dann in 0,1m HNO_3 entsprechend verdünnt und schließlich auf einem Pt-Plättchen eingedampft. Die verwendete Salpetersäure wurde durch Verdünnen von analysenreiner HNO_3 mit bidestilliertem Wasser hergestellt.

In der Regel wurden so zwischen 1 und 10 ng Pu auf das Pt-Plättchen aufgebracht.

2.9 Oberflächenbestimmungen nach der BET-Methode

Zur Bestimmung der Spezifischen Oberfläche von feinverteilten Pulvern wird üblicherweise die Stickstoff-Adsorptionsmethode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) als Standard-Verfahren angewendet. Mit dieser Methode wird die Gesamtoberfläche eines Pulvers in recht guter Übereinstimmung mit der realen Oberflächengröße ermittelt.

2.9.1 Grundlagen der BET-Methode

Bei tiefer Temperatur adsorbieren Pulveroberflächen besonders leicht Gasmoleküle. Handelt es sich dabei um inerte Gase wie Stickstoff oder Edelgase, so liegt lediglich physikalische Adsorption vor, die Chemisorption kann hierbei vernachlässigt werden. Infolge der nur losen Bindung tritt die Adsorption besonders gut an wenig exponierten Stellen sowie in Bereichen mit Gitterstörungen auf. Im Gegensatz dazu erfolgt die Bedeckung von Ecken und Kanten nur zögernd. Im idealen Fall kompensieren sich diese beiden Extreme, und man kann mit einer gleichmäßigen Bedeckung der Pulveroberfläche mit Gasmolekeln rechnen. Mit steigendem Druck p nimmt der Bedeckungsgrad und somit das adsorbierte

Gasvolumen V_{ads} zu.

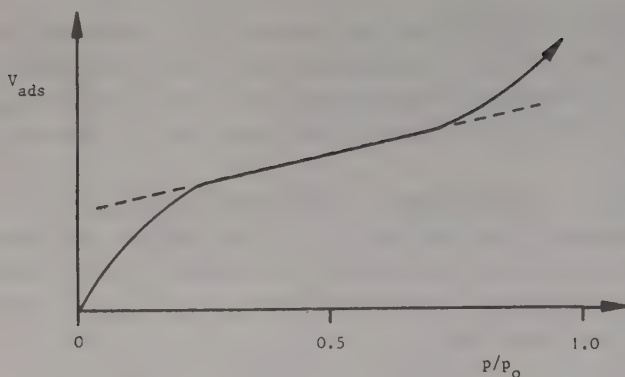


Abb. 16: BET-Diagramm

Dabei geht die Isotherme im $V_{\text{ads}}/(p/p_0)$ -Diagramm bei Ausbildung der Monoschicht in eine Gerade über. Durch Ermittlung des niedrigsten asymptotischen Punktes im Diagramm als Kennzeichen der Monoschicht läßt sich aus dem adsorbierten Gasvolumen bei Kenntnis des Platzbedarfes eines N_2 -Moleküls die Oberfläche des Stoffes berechnen. Dieser Platzbedarf des N_2 -Moleküls wird heute zu $16.2 \text{ \AA}^2$ angegeben (72, 73).

Bei der praktischen Isothermendarstellung geht man jedoch von der sogenannten BET-Gleichung aus, die von Brunbauer, Emmet und Teller aufgestellt wurde:

$$\frac{p}{V_{\text{ads}}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

p = Gasdruck

p_0 = Sättigungsdampfdruck
des fl. N_2

V_m = Volumen des adsorbierten Gases bei
Ausbildung der Monoschicht

C = BET-Konstante

Bei Auftragen von $p/(V(p_0-p))$ gegen p/p_0 wird eine Gerade erhalten. Aus deren Steigung und dem Ordinatenabschnitt läßt sich V_m und die BET-Konstante C ermitteln.

In der Praxis wird bei einer Probentemperatur von 77K (flüssiges N_2) stufenweise der Einfüll-Gasdruck erhöht und die jeweils adsorbierte Gasmenge durch Messung des Druckabfalls in der Apparatur bestimmt (72).

Diese recht zeitraubende, aber auch sehr genaue Methode, kann bei nur geringer Einbuße an Genauigkeit durch die sogenannte Einpunkt-Methode ersetzt werden. Hierfür sind von verschiedenen Autoren diverse Varianten entwickelt worden (73, 74, 75).

Gemeinsame Grundlage dieser Methode ist jedoch die Vernachlässigung des Terms $1/(V_m * C)$ in der BET-Gleichung. Unter der Annahme, daß $C \gg 1$, verläuft die BET-Gerade durch den Koordinatenursprung. Somit kann auch im zweiten Term der BET-Gleichung $C-1$ gegen C gekürzt werden. Für die Monoschicht erhält man nun:

$$V_m = \frac{V_{ads} * (p_0 - p)}{p_0}$$

Hieraus resultiert eine etwas geringere Oberfläche als mit der Original-BET Methode. Der Fehler ist jedoch nicht linear, sondern hängt vom relativen Druck p/p_0 ab. Bei einem p/p_0 von 0.15 beträgt derselbe nach (73) nur noch 5%. Da die BET-Gleichung jedoch nur bis zu einem $p/p_0 \leq 0.25$ Gültigkeit besitzt, läßt sich das Ergebnis so nicht beliebig verbessern. Bei Kenntnis von C kann man dieses Manko hingegen vermeiden. Bei höheren Anforderungen an die Genauigkeit ist es also vorteilhaft, für eine bestimmte Stoffklasse die BET-Konstante durch Mehrpunktmessungen zu bestimmen und diese bei der Auswertung für serienmäßige Einpunktmessungen zu verwenden.

2.9.2 Aufbau und Kalibrierung eines Areameters

Als brauchbare Geräte für vereinfachte BET-Einpunkts- und Mehrpunktmessungen werden sogenannte Areameter verwendet (74).

Bei käuflichen Geräten ist die Dimensionierung jedoch zu groß, um ge-

ringe Substanzmengen zu vermessen. Es wurde daher in Anlehnung an die Apparatur von R. Haul und G. Dümbgen (74, 75) ein Gerät aufgebaut, welches mit 4 x kleineren Probenmengen auskommt als die Originalapparatur nach Haul-Dümbgen. Bei Verwendung von 10ml Probengefäßen ließe sich der Substanzbedarf bei geringeren Anforderungen an die Genauigkeit um den Faktor 10 verringern.

Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise des Areameters

Die Apparatur besteht aus 2 symmetrisch angeordneten Glaskolben von 25 ml Inhalt, die durch einen Glashahn(1) voneinander getrennt werden können. Rechter Teil (Probenteil) und linker Teil (Referenzteil) der Apparatur sind jeweils mit einem Schenkel eines Ölmanometers verbunden, das mit angefärbtem (Methylrot) Diethylphthalat gefüllt ist. Über einen Zweiwegehahn(2) kann die Apparatur wahlweise evakuiert bzw. mit N_2 gespült werden. Durch einen Durchgangshahn(3) auf der Referenzseite kann Druckausgleich zum Atmosphärendruck hergestellt werden. Ein leicht gefetteter Teflonhahn(4) sichert das Ölmanometer gegen unbeabsichtigte Druckunterschiede. Zur Vermeidung großer Totvolumina wurden sämtliche Verbindungsteile aus 1mm Kapillarrohr (Außendurchmesser 8mm) gefertigt und an der Apparatur befindliche Schliffhülsen im Ansatzstück mit Epoxid-Harz bis auf eine Kapillaröffnung ausgegossen. Das Manometer besteht aus 8mm Kapillarrohr mit 2mm Innendurchmesser. Bei diesem Querschnitt ist ein Beschicken mit Öl noch gut möglich, und kleine sich im Öl bildende Gasblasen können noch entweichen. Zur besseren Beschickung mit Manometeröl kann der Hahn(4) zweckmäßigerweise durch einen Dreiwegehahn nach Czako ersetzt werden. Die Ölzugabe erfolgt dabei über den unteren Anschluß mit einem Niveau-Gefäß.

Durch diese Maßnahme ließ sich das Volumen V_z von Proben- und Referenzteil auf je etwa 3ml beschränken. Für ein späteres Einschleusen der Apparatur durch die enge Gloveboxschleuse wurde das Manometer über NS 7-Schliffe abnehmbar gemacht. Für das Proben- und Referenzgefäß wurden 25ml Meßkolben mit NS 12 Schliff-Kernen versehen. Zur Reduzierung des Totvolumens in den Kolbenhälsen wurden diese mit Verdrängungs-Stäben versehen, die aus passenden Glasrohren abgeschmolzen wurden. Zur Kali-

brierung des Areameters (siehe Abschnitt -Nullpunktmessung-) wurden deren Verdrängungsvolumina entsprechend einjustiert. Die nachfolgenden Abb. 17 und 18 zeigen die Apparatur schematisch und in der praktischen Ausfertigung:

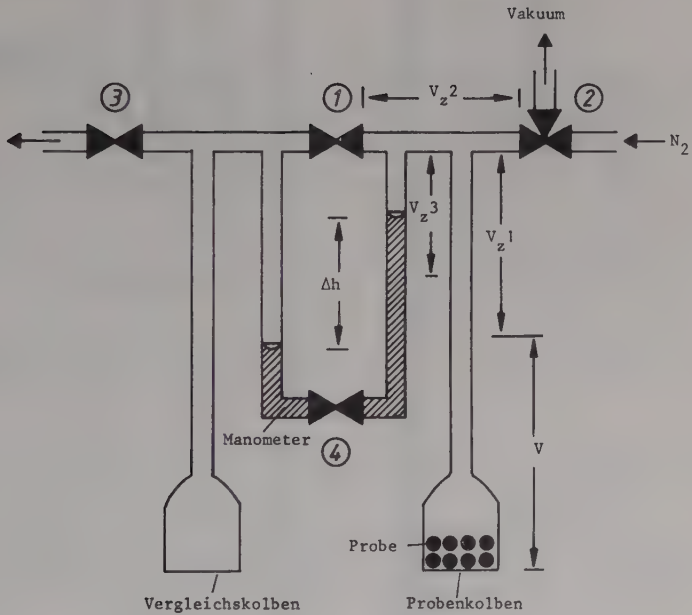


Abb. 17: Funktionsprinzip eines Areameters

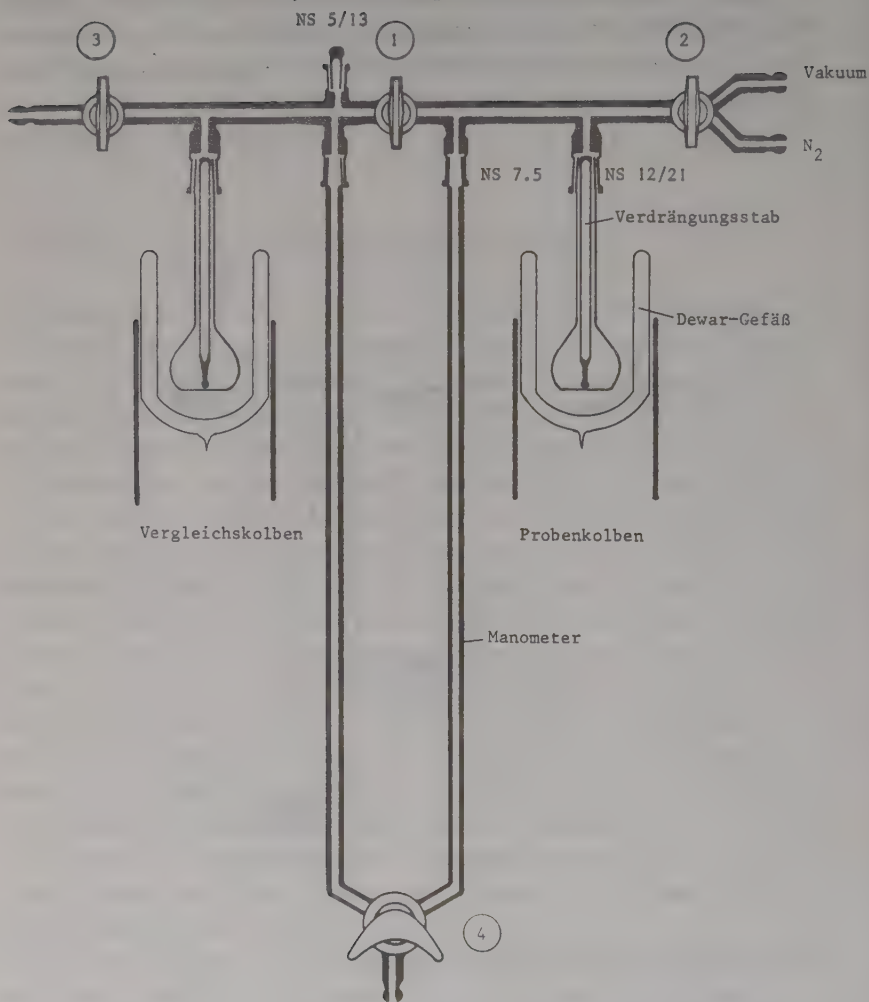


Abb. 18: Das aufgebaute Areameter zur Messung geringer Substanzmengen

Für den eventuell geplanten aktiven Glovebox-Betrieb mußte wegen des dafür nötigen, großen Stickstoffdewars und der großen Menge fl. Stickstoffs von einem simultanen Einsenken von Referenz- und Probengefäß in ein einziges Kühlbad abgesehen werden.

So wurde jeder Kolben separat in einen kleinen Dewar mit fl. N_2 eingesenkt. Durch entsprechende Markierungen (Nullpunktseichung) für den N_2 -Pegel an den Kolbenhälsen bzw. für die Dewar Position relativ zur Apparatur konnten Fehler durch ungleichmäßiges Eintauchen der Kolben verhindert werden.

Funktionsweise

Beim Eintauchen von Referenz- und Probenkolben in die Kühlbäder sinkt der Druck nach dem Idealen Gasgesetz in beiden nach außen abgeschlossenen und voneinander über Hahn(1) getrennten Teilen ab. Dabei stellt sich automatisch ein Druckverhältnis p/p_0 von ca. 0.25 (BET-Bereich) ein. Bei absolut gleichen Teilvolumina ist bei leerem Probengefäß die Druckdifferenz am Ölmanometer Null. Bei Beschickung des Probengefäßes mit einer hochdispersen Substanz wird bei tiefer Temperatur N_2 adsorbiert und so der Druck im Probenteil zusätzlich erniedrigt. Aus der abgelesenen Druckdifferenz am Manometer läßt sich p/p_0 und die spezifische Oberfläche der Probe berechnen.

Für die Ermittlung dieser Werte sind eine Reihe von spezifischen Apparate-Konstanten notwendig, die teilweise für die vorliegenden Apparatur durch genaue Volumenbestimmungen ermittelt werden mußten.

Die den Berechnungen zugrunde liegenden Größen und deren Bezeichnungen sind in der nachstehenden Aufstellung zusammengefaßt:

C	= Konstante der BET-Isotherme
N_L	= Loschmidtsche Zahl = $6.02 \cdot 10^{23}$
R	= Gaskonstante = $62363 \text{ cm}^3 \text{ Torr/Grad Mol}$
$\rho_{\text{Öl}}$	= Dichte des Manometeröls bei 22°C = 1.117 g/cm^3
ρ_{Hg}	= Dichte des Quecksilbers bei 22°C = 13.546 g/cm^3
σ_{N_2}	= Flächenbedarf eines adsorbierten N_2 -Moleküls = $16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$
m	= Probeneinwaage (g)
y	= adsorbierte Gasmenge (Mole/g Probe)
y_m	= Monoschicht-Kapazität (Mole/g Probe)
n_v	= Gasmenge im Vergleichsvolumen (Mole)
n_A	= Gasmenge im Adsorptionsvolumen (Mole)
Δh	= Druckdifferenz am Manometer (mm Öl)
Δp	= Druckdifferenz am Manometer (Torr) = $\Delta h \cdot \rho_{\text{Öl}}/\rho_{\text{Hg}}$
p_B	= Stickstoff-Einfülldruck (Torr)
p	= Gleichgewichtsdruck (Torr)
p_o	= Sättigungsdampfdruck des Adsorbates (Torr)
V	= Volumen des Adsorptions- bzw. Vergleichsgefäßes bei eingeführten Verdrängungsstäben bis zum Niveau des Kältebades in halber Höhe des Gefäß-Halses. $V = \text{ca. } 24 \text{ cm}^3$
v_z	= Volumen auf der Adsorptions- bzw. Vergleichsseite von der halben Höhe des Gefäßhalses bis zur Nullposition des Manometers. v_z bleibt während der Messung auf Zimmertemperatur.
r	= Innenradius des Manometer-Rohres (cm)
v_x	= Volumenänderung in einem Manometer-Schenkel während der Messung
T_k	= Temperatur des Kältebades (K) (77,6 K)
T_z	= Raumtemperatur (K)
Sg	= Spezifische Oberfläche (m^2/g)

$$C_1 = \frac{V + V_z}{V * \left(\frac{T_z}{T_k} \right) + V_z + V_x}$$

$$C_2 = \frac{\rho_{O1}}{\rho_{Hg}}$$

$$V_x = r^2 * \pi * \Delta h / 20 \quad (cm^3)$$

$$K_1 = C_2 * \left(\frac{V}{T_k} + \frac{V_z}{T_z} \right)$$

$$K_2 = \frac{r^2 * \pi}{T_z * 10}$$

Der sich beim Abkühlen im Kältebad einstellende Adsorptionsdruck p errechnet sich nach:

$$p = C_1 * p_B - C_2 * \Delta h$$

Bestimmung der Apparatekonstanten

Während die Konstante C_2 durch einfaches Einsetzen der betreffenden Dichten erhalten werden konnte sowie K_2 und V_x durch einfaches Ausmessen des Durchmessers des Manometerrohrs r , gestaltete sich die Ermittlung der Werte für C_1 und K_1 etwas aufwendiger:

V und V_z wurden durch Füllen der jeweiligen Apparateile mit Hg bzw. H_2O bestimmt.

Zur Bestimmung von V wurde der Probenkolben fast bis zum Hals mit Hg gefüllt und durch Eintauchen der Verdrängungskapillare das Hg bis zur N_2 -Eintauchmarkierung in der Mitte des Kolbenhalses verdrängt. Durch geringfügige Korrektur der Hg-Menge konnte so der Hg-Pegel bis zur

Markierung sehr genau eingestellt werden. Bei Verwendung von Wasser ergäben sich hierbei infolge ausgeprägter kapillarer Benetzung des Zwischenraumes von Kolbenwand und Verdrängungskapillare Probleme. Durch Auswaage des Hg konnte V direkt berechnet werden.

Zur Bestimmung von V_z wurde folgendermaßen vorgegangen:

Der Probenkolben wurde bei eingesetzter Verdrängungskapillare vollständig mit Wasser ausgegossen. Hier erwies sich die Verwendung von Wasser als günstiger, da beim Ausgießen mit Hg die Kapillare infolge ihres Auftriebs aus dem Gefäß gedrückt würde. Durch Auswaage des mit Wasser gefüllten Kolbens konnte so dessen Gesamtvolumen bestimmt werden. Nach Subtraktion von V wurde so das erste Teilvolumen von V_z erhalten.

Zur Bestimmung des zweiten Teilvolumens von V_z wurden sämtliche Schliffansätze der Areameter-Probenseite mit Blindstopfen versehen. Anschließend wurde über den Dreiwege-Hahn(2) evakuiert und dann über die andere Öffnung des Hahns Hg eingelassen. Unter Berücksichtigung der Hg-Menge in der Hahnkükenbohrung konnte durch Bestimmung der Gewichts-differenz bzw. Auffangen und Wägung der wiederausgegossenen Hg-Menge dieses Teilvolumen von V_z errechnet werden. Schließlich wurde durch Ausgießen des Manometerrohres mit Hg vom Schliffansatz bis zur Nullmarkierung auf der Probenseite das dritte Teilvolumen von V_z bestimmt.

Auf diese Weise wurden folgende Apparatevolumina erhalten:

$$V = 24.2\text{ml}$$

$$V_z = 2.9\text{ml}$$

Hieraus errechnet sich der Wert für K_1 bei 298K zu:

$$K_1 = 0.02652$$

Ableitung der Bestimmungsgleichung:

Die Gasmengen n_v im Vergleichsvolumen bzw. n_A im Probenvolumen errechnen sich über die Beziehungen:

$$n_v = \frac{(v+v_z)p_B}{RT_z} = \frac{v(p+\Delta p)}{RT_k} + \frac{(v_z+v_x)(p+\Delta p)}{RT_z} \quad (\text{Mole})$$

$$n_A = \frac{(v-v_p+v_z)p_B}{RT_z} = \frac{(v-v_p)p}{RT_k} + \frac{(v_z-v_x)p}{RT_z} + m^*y \quad (\text{Mole})$$

Für die adsorbierte Gasmenge gilt somit:

$$y = \frac{1}{m^*R} * \left[\frac{v^* \Delta p}{T_k} + \frac{v_z^* \Delta p}{T_z} + \frac{2v_x^* p}{T_z} + \frac{v_x^* \Delta p}{T_z} + v_p * \left(\frac{p}{T_k} - \frac{p_B}{T_z} \right) \right]$$

Durch Substitution mit den folgenden Gleichungen

$$p = h * \frac{\rho_{\bar{O}1}}{\rho_{Hg}}$$

$$v_x = \frac{r^2 * \pi * \Delta h}{20}$$

$$K_1 = \frac{\rho_{\bar{O}1}}{\rho_{Hg}} \left(\frac{v}{T_k} + \frac{v_z}{T_z} \right)$$

$$K_2 = \frac{r^2 * \pi}{T_z * 10}$$

ergibt sich in obiger Gleichung eingesetzt:

$$y = \frac{1}{m^*R} * \Delta h * (K_1 + K_2 * p) \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right]$$

Unter der vereinfachten Annahme, daß die BET-Gerade durch den Koordinatenursprung verläuft, ergibt sich für die Monoschichtkapazität y_m :

$$y_m = \frac{y * (p_0 - p)}{p_0}$$

und die spezifische Oberfläche S_g nach:

$$S_g = y_m * N_L * \sigma_{N_2}$$

Nach Einsatz der numerischen Werte für R und N_L und Vereinfachungen bei den Temperatur-Termen (75) sowie unter der Annahme, daß $p_0 = \text{const} = 785 \text{ Torr}$, erhält man für S_g :

$$S_g = 2 * 10^{-3} * \frac{(785-p) * \Delta h}{m} * (K_1 + K_2 * p) \left[\frac{m^2}{g} \right]$$

Nullpunktmessung

Zur Kontrolle der Volumengleichheit von Proben- und Referenzteil sowie zur Anbringung der N_2 -Pegelmarkierungen an den Kolbenhülsen wurden Nullpunktmessungen durchgeführt.

Hierfür wurden die getrockneten Proben- und Referenzkolben an die Apparatur angebracht und die gesamte Apparatur mit einer Ölpumpe über Hahn(2) evakuiert. Hierbei blieben die Hähne(3) und (4) geschlossen. Anschließend wurde über Silicagel getrockneter, gereinigter Stickstoff (Linde 5,0 = 99,999%) über Hahn(2) eingelassen. Ein dem Flaschendruckminderer nachgeschalteter Fein-Druckminderer (für Butan-Gas) hielt den Druck auf +50 mbar konstant. Durch Drehen von Hahn(2) um 180° wurde

erneut evakuiert. Dieser Vorgang wurde noch 2x wiederholt. Schließlich wurde über Hahn(2) wieder N_2 eingelassen und der langsam durchströmende Stickstoff über Hahn(3) und ein nachfolgendes Öl-Blubber-Ventil ausgeblasen. Zur Thermostatisierung beider Kolben wurden diese für 10 Minuten in jeweils 500ml Wasser von Raumtemperatur eingetaucht. Schließlich wurde der Zweiwegehahn(2) gesperrt und Hahn(3) wieder geschlossen. Nun wurde der Manometer-Sperrhahn(4) geöffnet, um die beiden Manometer-Schenkel auf gleiches Niveau zu bringen. Anschließend wurde Hahn(1) geschlossen und somit Proben- und Referenzteil voneinander getrennt. Nach Beobachtung des Ölmanometers für 5 Minuten auf eventuelle Druckunterschiede (ungenügender Temperatur-Ausgleich) wurde der Teflon-Hahn(4) im Falle von Druckgleichheit wieder geschlossen, die Wasserbäder entfernt und nach Abtrocknen der Kolben mit Zellstoff die Kältebäder mit flüssigem N_2 angebracht. Nach etwa 3-5 Minuten wurde der Manometer-Sperrhahn(4) vorsichtig geöffnet und der Druckunterschied registriert. Nach weiteren 10 Minuten wurde der Druck am Ölmanometer erneut abgelesen. Bei größeren Abweichungen wurden die beiden Volumina dadurch verändert, daß das Volumen der Verdrängungskapillaren modifiziert wurde. Anschließend wurde erneut eine Nullpunktmessung nach obigem Schema durchgeführt. Durch mehrfache Korrekturen konnte die Druckdifferenz während einer Nullpunktmessung bis auf wenige mm reduziert werden. Nun wurde durch geringfügiges Verändern des N_2 -Pegels in den Dewars der Druckunterschied weiterhin geringfügig verbessert ($\Delta h < 1\text{mm}$). Jetzt wurden endgültige Markierungen an den Kolbenhälsen für den N_2 -Pegel angebracht und die Position der Schaumstoff-Abdeckungen für die Dewars am Hals markiert.

Die Apparatur war damit für erste Eichmessungen an Vergleichsproben einsatzbereit.

2.9.3 Vorbereitung der Thoriumdioxid-Proben

Die von den Thoriumdioxid-Löseversuchen stammenden, vorgetrockneten Löserückstände wurden in einer Reibschale zerrieben und über Nacht bei 170°C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsiccator über Silicagel wurden die Oxide mittels eines Fülltrichters in den Probenkolben transferiert und auf 1mg genau eingewogen. Anschließend

wurde der Probenkolben über einen mittels NS12 angeschlossenen Dreiweghahns zur Entlüftung abwechselungsweise evakuiert und mit N_2 begast. Schließlich wurde die Probe im Kolben evakuiert und bei laufender Ölpumpe 30 Minuten unter einer IR-Lampe auf ca. 160°C erhitzt. Anschließend wurde mit N_2 unter 50mbar Überdruck begast und der Kolben für 30 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Probenkolben wurde nun rasch am Areameter angebracht und bei geschlossenen Hähnen(3) und (4) - Hahn(1) offen - die Apparatur kurz mit einer Ölpumpe evakuiert und durch Drehen des Zweiweghahnes(2) wieder Stickstoff eingelassen. Dieser Vorgang wurde noch 3x wiederholt. Nach Belüften der Apparatur mit Stickstoff wurde Hahn(3) geöffnet und N_2 durch die Apparatur geleitet. Beide Kolben wurden nun wieder durch Einsenken in Wasser auf Raumtemperatur thermostatisiert. Jetzt wurde zuerst Hahn(2), dann Hahn(3) gesperrt und schließlich der Manometer-Sperrhahn geöffnet. Nach Schließen von Hahn(1) wurden eventuelle Veränderungen des Manometers innerhalb von 5 Minuten beobachtet (ungenügende Thermostatisierung). Blieb das Manometer in der Nullposition, wurde der Sperrhahn(4) wieder geschlossen und die Wasserbäder entfernt. Nach dem Trocknen der Kolben wurden beide in N_2 -Dewars eingesenkt, nach etwa 3 - 5 Minuten der Sperrhahn(4) wieder vorsichtig geöffnet und die Druckdifferenz abgelesen. Nach weiteren 10 Minuten wurde die Ablesung wiederholt, um eventuelle Druckveränderungen zu erfassen. Schließlich wurde die Raumtemperatur und der während der Messung herrschende Luftdruck notiert.

Für die schnelle Auswertung und Dokumentation der Messungen diente ein Pascal-Programm (siehe Anhang).

2.10 Präparation reiner Pu(VI)- bzw. Pu(IV)-Lösungen

In der Regel fiel nach den Drucklöseversuchen das Plutonium in der Salpetersäure als Pu(VI)/Pu(IV)-Gemisch an. Je nach Weiterverarbeitung war es jedoch nötig, das Plutonium in Lösung in einer definierten Oxidationsstufe zu erhalten. So wurde für eine Peroxidfällung zur Am-Abtrennung Pu(IV) benötigt, für die Präparation der Plutonylnitrate

demgegenüber die Oxidationsstufe $+(\text{VI})$.

Für beide Fälle sind in unserem Laboratorium Standard-Prozeduren üblich.

2.10.1 Präparation von $\text{Pu}(\text{IV})$

Plutonium läßt sich prinzipiell durch schwache Reduktionsmittel sowie elektrolytisch in die vierwertige Stufe überführen. Dabei erfolgt in der Regel die Reduktion bis zum $\text{Pu}(\text{III})$, welches in salpetersaurer Lösung wieder quantitativ zum $\text{Pu}(\text{IV})$ autoxydiert wird. Nitrit hingegen reduziert $\text{Pu}(\text{VI})$ nur bis zum $\text{Pu}(\text{IV})$ (26).

Unter den möglichen Reduktionsmitteln (Hydroxylammoniumchlorid, Hydrazinsulfat usw.) eignet sich besonders H_2O_2 zur Reduktion, da die Reaktion rasch verläuft, keine störenden Reaktionsprodukte auftreten und der Überschuß an Reagenz leicht durch Verkochen eliminiert werden kann. Für die Reduktion mit H_2O_2 wurde in ca. 5 - 10m HNO_3 gearbeitet, da im schwach sauren Bereich Bildung von Plutoniumperoxid erfolgt, in konz. HNO_3 jedoch die Reaktion zu heftig verläuft.

Das 30%ige H_2O_2 wurde vorsichtig in die Pu -Lösung eingetropft, wobei starkes Schäumen und Erwärmung erfolgte. Nach anfänglicher Dunkelrotfärbung wurde die Lösung nach weiterer H_2O_2 -Zugabe schließlich bläulich, bis die kornblumenblaue Farbe des $\text{Pu}(\text{III})$ auftrat. Schließlich erfolgte nach Zersetzung des H_2O_2 -Überschusses der charakteristische Farbumschlag nach Grün, was die Bildung des $\text{Pu}(\text{IV})$ -Hexanitratokomplexes anzeigte. Es wurde nun unter der IR-Lampe erwärmt, bis die Lösung kein Gas mehr entwickelte. Anschließend wurde die Probe spektralphotometrisch auf quantitatives Vorliegen von $\text{Pu}(\text{IV})$ überprüft.

2.10.2 Präparation von $\text{Pu}(\text{VI})$

Für die Oxidation des Plutoniums zur Oxidationsstufe $+(\text{VI})$ wurde ausschließlich konz. Salpetersäure verwendet. Dieses Verfahren findet auch technische Anwendung (76). Hierfür wurden die betreffenden Lösungen zunächst in einer Destillationsapparatur aufkonzentriert und dann vorsichtig bis zur sirupösen Konsistenz eingedickt. Beginnende NO_2 -Entwicklung signalisierte die einsetzende Oxidationsreaktion. Nun wurde

aus einem Tropftrichter 14m HNO_3 in kleinen Portionen in die heiße Schmelze eingetragen und jeweils wieder zusammen mit gebildetem H_2O und NO_2 abdestilliert. Eine deutliche Braunfärbung und öliges Hochkriechen der Schmelze an den Kolbenwänden zeigte das Fortschreiten der Reaktion an. Schließlich wurde eine kleine Probe der Schmelze entnommen und spektralphotometrisch auf noch vorhandenes Pu(IV) überprüft. Die Reaktion wurde solange fortgesetzt, bis quantitativ Pu(VI) vorlag.

Das beschriebene Verfahren bringt zwar den Vorteil mit sich, daß keine Fremdionen eingeschleppt werden, jedoch erweist sich die genaue Führung der Reaktion besonders bei größeren Mengen Pu als schwierig. So thermolysiert die Pu-Schmelze bei zu starkem Einengen und zu hoher Temperatur sehr leicht teilweise zu PuO_2 , bei zu vorsichtiger Destillation hingegen wird keine quantitative Oxidation erzielt.

In der Praxis erwies es sich als vorteilhaft, unter energischen Bedingungen quantitativ aufzuoxidieren und eventuell geringe Mengen des teilweise gebildeten PuO_2 durch Zentrifugation und Filtrieren der Lösung abzutrennen. Seit neuem wird auch ein von M. Böhm entwickeltes Oxidations-Verfahren mit Ozon in schwach salpetersaurer Lösung erfolgreich in unserem Labor eingesetzt (77).

3. Physikochemische Daten des verwendeten Plutoniumdioxids

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde fast ausschließlich eine bestimmte Produktionscharge PuO_2 der Firma ALKEM verwendet. Durch häufigen Plutoniumaustausch ließ es sich trotz einer beschränkten Umgangsgenehmigung ermöglichen, eine größere Menge dieses Oxids für Löseversuche einzusetzen.

Die verwendete Charge war bei der Firma ALKEM "ex Oxalat" bei einer Kalzinierungstemperatur von ca. 650°C ins Oxid konvertiert worden. Die Korngröße x_{50} betrug $6.8 \mu\text{m}$, die spezifische Oberfläche nach BET $7.1\text{m}^2/\text{g}$.

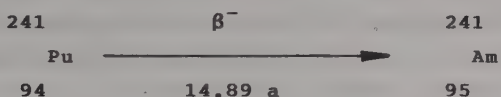
Nach Angaben der Fa. ALKEM besaß das Oxid die folgende Isotopenzusammensetzung:

Pu 238	0.29%
Pu 239	57.02%
Pu 240	32.77%
Pu 241	6.53%
Pu 242	3.39%

Aus der obigen Isotopenzusammensetzung und der Häufigkeit der Einzelisotope errechnet sich ein mittleres Atomgewicht von 239.56.

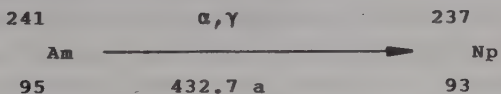
Die spezifische Alpha-Emissionsrate des Pu-Gemisches errechnet sich zu $5.9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$, die Beta-Emissionsrate zu $2.7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Ferner waren zum Zeitpunkt der Analyse am 21. 1. 1980 0.07% ^{241}Am zugegen, welches durch Beta-Zerfall aus dem ^{241}Pu entsteht:



Während des Untersuchungszeitraumes wuchs der berechnete $^{241}\text{Americium}$ -Anteil im Isotopengemisch von 1.02% bis 1.83% an. Somit betrug die mittlere Gesamt Alpha-Emissionsrate (Pu+Am) $7.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Das gebildete Americium emittiert bei seinem Zerfall in Neptunium nach



überdies eine durchdringende Gamma-Strahlung von 60 keV, die den Umgang mit größeren Mengen des Materials erschwerte.

4. Drucklöseversuche zum Aufschluß von PuO_2 mit HNO_3 im Autoklaven

4.1 Einführung

Wie bereits im Kapitel 1.2 erläutert, steigt die Auflösungsgeschwindigkeit von PuO_2 mit der Konzentration der Lösesäure. Andererseits läßt sich die an sich geringe Dissoziation von hochkonzentrierten Säuren durch Erhöhung der Temperatur vergrößern. Außerdem können durch Erhöhung der Lösetemperatur Aktivierungsenergien leichter überwunden werden (z.B. Protonierung der MO-Bindung), so daß die an sich schwach endotherme Lösereaktion in HNO_3 zunehmend begünstigt wird.

Bei der relativ flüchtigen Säure HNO_3 liegt die ohne Hilfsmittel erreichbare maximale Lösetemperatur beim Siedepunkt des Azeotrops unter Normaldruck bei 118°C . Wie bereits mehrfach erwähnt, ist HNO_3 eines der bevorzugtesten Lösemedien, da sich große Teile der technischen Konversionschemie des Plutoniums im Nitratosystem abspielen, und bei Anwendung von HNO_3 keine nichtflüchtigen Fremdionen in die Prozeßlösungen eingeschleppt werden.

Wegen des niedrigen Siedepunkts im $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Azeotrop kann nur in geschlossenen Systemen bei erhöhten Temperaturen gearbeitet werden, was die Anwendung von Autoklaven erfordert.

Da 14m Salpetersäure bei Temperaturen um 200°C jedoch extrem korrosive Eigenschaften entwickelt, werden sehr hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit des Autoklavenmaterials gestellt. Vor allem bei der Auswahl der Dichtungsmaterialien stößt man zunächst auf erhebliche Schwierigkeiten.

Diesen Problemen stehen jedoch beträchtliche Vorteile gegenüber:

Im Vergleich zum Lösen am Rückfluß bei Normaldruck werden beim Autoklavenprozeß generell wesentlich bessere Löseergebnisse erzielt, da auch bereits in kurzen Aufschlußzeiten das zu lösende Oxid zu hohen Prozentsätzen aufgeschlossen werden kann. Die entstehenden Pu-Lösungen erreichen Konzentrationen bis zu 250g Pu/l (ca. 1molare Lösung, vergl. Kap. 5). Für die technische Anwendung bedeutet dies einen großen PuO_2 -Durchsatz bei kurzen Reaktionszeiten und erhebliche Volumenreduktion,

die besonders in Hinsicht auf unterkritische Geometrie vorteilhaft ist. Zugleich bietet das Drucklöseverfahren die Möglichkeit, das Löseverhalten von Pu-Oxiden jeglicher Spezifikation auch bei erhöhter Temperatur zu untersuchen. Da im Vergleich zu Rückflußexperimenten das PuO_2 (bzw. ThO_2) in wesentlich höherem Maße aufgeschlossen werden kann, läßt sich der Verlauf des Lösevorgangs auch bei relativ inerten Oxiden bis fast zur quantitativen Auflösung des Oxids verfolgen. Die Untersuchung des noch verbleibenden Löserückstandes liefert im Vergleich zum Ausgangs-oxid unter anderem Aufschlüsse über die Homogenität und Natur (z.B. Struktur) des untersuchten Ausgangsoxids.

Infolge der während des Lösevorgangs im Autoklaven entstehenden hohen Pu-Konzentrationen kann auch die Löslichkeit in Gegenwart großer Pu-Mengen in der Lösesäure studiert werden. Wie die durchgeführten Versuche zeigten, spielt dieser Einfluß hochgeladener Ionen auf den Lösevorgang gerade bei PuO_2 eine große Rolle. Bei Einsatz von Rückfluß-Versuchen bei Normaldruck werden hingegen meist nur geringe Plutonium-Endkonzentrationen in der Lösung erzielt, so daß dieser Effekt sich noch nicht voll auswirkt.

4.2 Auswahl geeigneter Autoklaven-Typen

4.2.1 Ta-Edelstahl-Autoklaven

Infolge der starken Aggressivität der 230°C heißen, konzentrierten Salpetersäure kommen nur wenige Materialien für den Autoklaven in Betracht.

Unter den prinzipiell geeigneten Materialien scheiden zunächst Edelmetalle wie Gold und Platin wegen ihres hohen Preises aus. Von den noch gängigen Metallen bietet sich Tantal wegen seiner chemisch nahezu inerten Eigenschaften für diese Zwecke an. Jedoch neigt gerade Tantal bei höheren Temperaturen zur Versprödung und zum "Fressen" bei beweglichen Teilen. Zudem ist es in massiven Stücken nur extrem schwer zu bearbeiten (Bohren, Fräsen, Drehen mit CCl_4 als Schmiermittel). Als erste Konzeption kam daher ein mit Tantalblech ausgekleideter Edelstahl-Autoklav zum Einsatz (Hersteller: E. Haage - Apparatebau

Mülheim/Ruhr), der von der Fa. ALKEM GmbH, Hanau freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Hierbei bestand das eigentliche Druckgefäß aus Edelstahl (Werkstoff 1.4571). Die dünne, wenig druckbelastbare Ta-Auskleidung schützt den Edelstahl vor Korrosion. Obwohl Edelstahl auch gegenüber siedender 14m HNO_3 infolge Passivierung praktisch beständig ist, wird er von 230°C heißer Salpetersäure oxidativ gelöst: Ein Sechskant-Probekörper (Länge 55mm, Durchmesser 10mm) aus Edelstahl (Werkstoff 1.4301 - 18% Cr, 10% Ni) wurde zu Testzwecken im Ta-Autoklaven mit HNO_3 bei 230°C behandelt, wobei bereits nach ca. 20 Stunden 9,3 Prozent des Edelstahls gelöst wurden. Der Probekörper selbst wies einen dicken, schwarzen, porösen Oxidüberzug mit tiefer Lochfraß-Korrosion auf (Abb. 19).

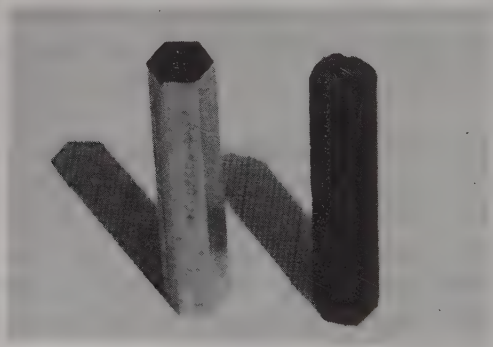


Abb. 19: Edelstahl Probekörper vor und nach der Behandlung mit HNO_3 bei 230°C

Abbildung 20 zeigt einen Längsschnitt durch den Ta-Edelstahl-Autoklaven (Typ I). Der Autoklav wird mittels eines Stempels aus ferritischem Stahl, welcher ebenfalls mit Tantal-Blech überzogen ist, abgeschlossen. Der Stempel wird durch eine Überwurfverschraubung gehalten und durch

dreier Imbusschrauben gegen die Ta-Dichtfläche des Druckgefäßes gedrückt. Diese Ta-Ta-Metalldichtung verlor jedoch nach wenigen Betriebsstunden zunehmend ihre Dichtigkeit, da die Ta-Flächen versprödeten, und die Salpetersäure durch feine Kapillar-Risse entweichen konnte.

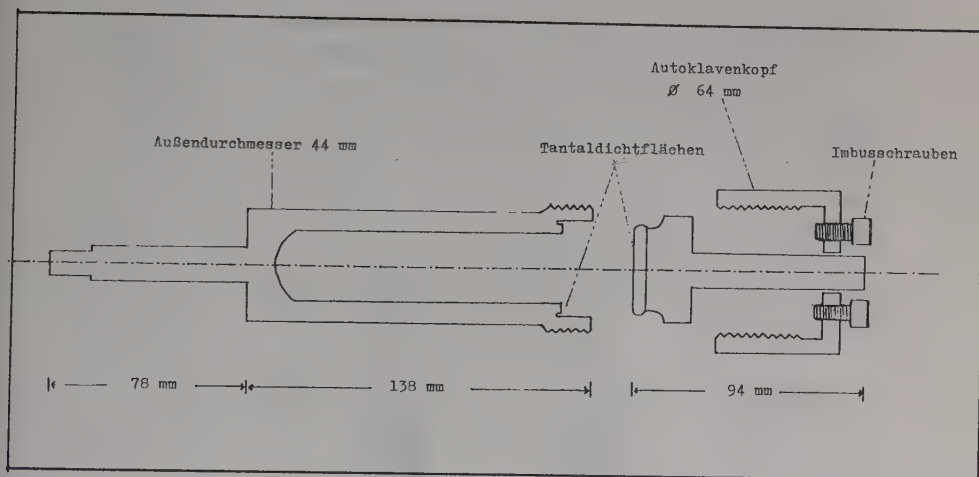


Abb. 20: Ta/Edelstahl-Autoklav (Typ I)

Eine Weiterentwicklung der Fa. E. Haage-Apparatebau führte zur Anwen-

dung eines balligen Tantal-dichtrings zwischen Stempel und Druckgefäß.



Abb. 21 Balliger Ta-Dichtring.

Jedoch brachte dies prinzipiell keine Beseitigung des Problems, da jetzt insgesamt 2 Ta-Ta-Übergänge auftraten, die die besagten Verschleißerscheinungen aufwiesen. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Modifikation des Dichtungssystems dieses Autoklaven (Tantal-Autoklaventyp II).

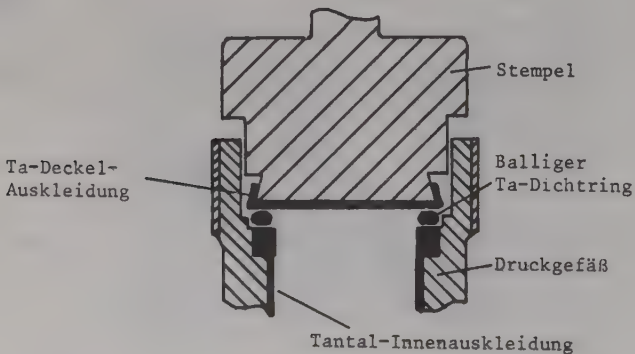


Abb. 22: Ta-Dichtsystem des Autoklaven Typ II

4.2.2 Entwicklung von Dichtungen für den Autoklaven

Um die Dichtprobleme zu beseitigen wurde nach anderen korrosionsbeständigen Dichtmaterialien gesucht.

Zunächst wurden elastisch-deformierbare Dichtungen eingesetzt, die

infolge ihres elastischen Gegendrucks einen dichten Übergang Ta/Dichtung/Ta gewährleisten sollten. Hierfür wurden sandwichartig aufgebaute Dichtscheiben erprobt, die beispielsweise aus temperaturbeständigem Perbunan und einer korrosionsfesten Teflonschicht zum Autoklaveninneren hin bestanden. Es zeigte sich jedoch, daß diese Konzeption nur bedingt einsatzfähig war, da sich bei 230°C durch Fließeﬀekte der Teflonschicht die Dichtung so verformte, daß Stellen der Perbunan-Schicht freigelegt wurden und von Salpetersäuredämpfen angegriffen werden konnten, so daß schließlich die gesamte Perbunanschicht zersetzt wurde. Damit wurde die Dichtwirkung hinfällig und es traten massive Undichtigkeiten auf.

In weiteren Versuchen wurde der Stempel gegen eine 3mm starke Teflonscheibe mittels Tellerfedern aus Stahl gedrückt. Jedoch erwiesen sich die Tellerfedern als nicht temperaturbeständig, und der Andruck auf den Stempel ließ nach; dies hatte wiederum Undichtigkeiten zur Folge. Nach weiteren Versuchen wurde schließlich ein balliger Teflondichtring nach Vorbild des Ta-Dichtrings gedreht und als Dichtung eingesetzt. Bei dieser Anwendung wird das "fließende" Teflon so gegen den Ta-Dichtsitz gedrückt, daß auch bei einer Betriebstemperatur von 230°C absolute Dichtigkeit gewährleistet wurde.

4.2.3 Teflon-Edelstahl Autoklav der Fa. Berghof

Die Firma Berghof, Tübingen liefert ein umfangreiches Angebot an mit Teflon ausgekleideten Autoklaven, die auch für aggressive Medien geeignet sein sollten. Es wurde von diesem Hersteller ein Klein-Autoklav mit einem Nennvolumen von 150ml bezogen. Das Grundprinzip ist ähnlich den Ta-Autoklaven. Auch hier trägt ein massiver Edelstahl-Außenbehälter (Werkstoff 1.4571) die eigentliche Druckbelastung. In die Innenbohrung dieses Druckbehälters lassen sich paßgenau Innenbehälter aus PTFE (isostatisch gepreßt) mit unterschiedlichem Nutzvolumen einfügen. Der Autoklav läßt sich mit einem Edelstahl-Deckel verschließen, der zum Autoklaven-Innenraum hin ebenfalls mit einer ca. 5mm starken Teflon-Platte versehen ist. Die Abdichtung erfolgt über einen Teflon O-Ring, so daß lediglich Teflon-Teflon Übergänge am Dichtsystem beteiligt sind. Die gesamte Anordnung wird über einen Kegelspann-Verschluß zusammengefügt,

der mittels Rändelmuttern handfest angezogen wird. Zur Registrierung der Autoklaven-Innentemperatur dient ein mit einem dünnen Teflonrohr überzogenes NiCr/Ni-Thermoelement, das durch eine spezielle Stopfbuchsen-Konstruktion durch die Teflon-Scheibe des Deckels geführt wird. Gerade hier befindet sich jedoch die Schwachstelle der gesamten Apparatur :

An den Schweißstellen (chemisches Verschweißen) des Teflon-Hüllrohres am Thermoelement dringt nach einigen Betriebsstunden Salpetersäure ein, die das Thermoelement zerstört. Auch die Stopfbuchsen-Konstruktion an der Deckeldurchführung verliert mit der Zeit ihre Dichtigkeit, so daß auch hier das Thermoelement und schließlich die gesamte Deckeldurchführung korrodiert wird.

Nach dieser Erfahrung wurde daher eine Deckelplatte mit Thermoelement-Hüllrohr aus einem massiven Teflonstück (isostatisch gepreßt) gedreht, so daß sämtliche Naht- und Schweißstellen eliminiert werden konnten. Zur Stabilisierung des Thermoelementes wurde dieses in einem Edelstahl-Röhrchen geführt, welches über eine Stopfbuchsen-Verschraubung mit dem Edelstahl-Deckel verbunden wurde. Die Abbildung 23 zeigt den Berghof-Autoklaven mit den durchgeführten Veränderungen, für die ich mich bei der Feinmechanischen Werkstätte des Chemischen Institutes herzlich bedanken möchte. Es muß jedoch erwähnt werden, daß auch diese Konstruktion nach zahlreichen Betriebsstunden Verschleißerscheinungen zeigte, da beim Abkühlen des Autoklaven nach Versuchsende Salpetersäure durch Kapillarwirkung in den Zwischenraum von Autoklavendeckel und Teflon-scheibe dringen konnte (vergl. Kap. 5,1,3).

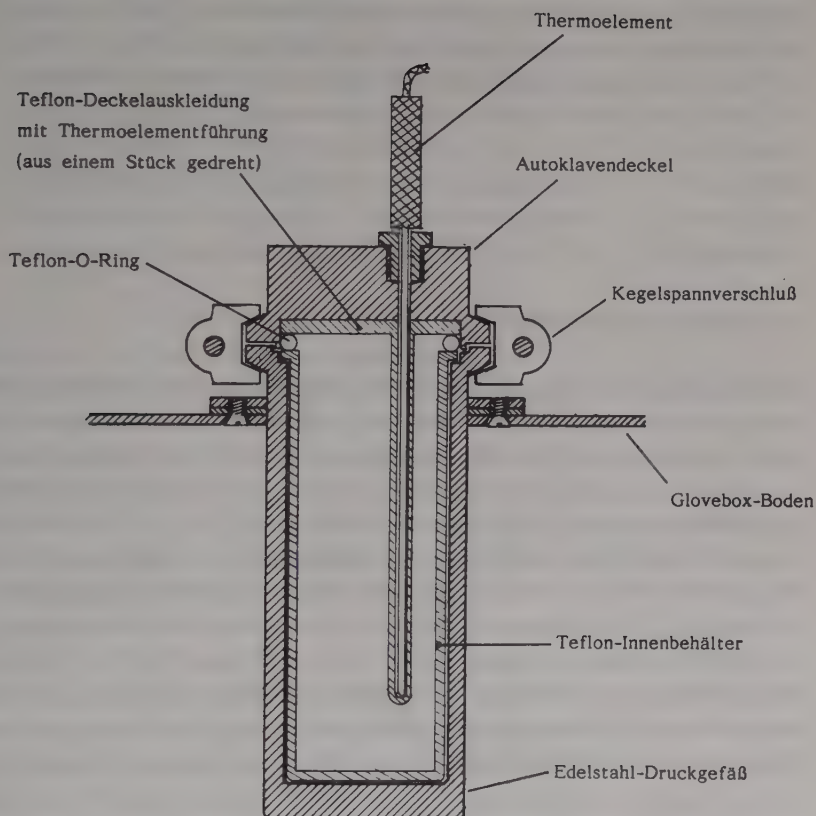


Abb. 23: Modifizierter PTFE/Edelstahl-Autoklav der Fa. Berghof
im Glovebox-Boden eingebaut

Die Beheizung und Durchmischung des Autoklaveninhaltes erfolgte durch eine passende Heiz- und Rührkalotte der Firma Berghof sowie durch ein dazugehöriges Steuergerät für die Heiz- und Rührfunktion. Zwar ist die Heizungs-Steuerung für eine Betriebstemperatur bis 250°C standardgemäß

ausgelegt, jedoch zeigte sich, daß auch bei voller Heizleistung nur knapp 200°C Innentemperatur erreicht werden konnten.

Es wurde daher der in der Heizkalotte befindliche Thermofühler (NiCr/-Ni-Thermoelement) zur Ansteuerung des Regelkreises derart modifiziert, daß die in der Kalotte registrierte Thermospannung mittels eines Spannungsteilers auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes reduziert wurde. Anschließend wurde auch die Temperaturanzeige am Kontrollgerät entsprechend korrigiert. Durch diesen Eingriff ließen sich jetzt Autoklaven-Innentemperaturen von über 250°C erreichen.

4.3 Umrüstung für den aktiven Glovebox-Betrieb

Während der Ta-Autoklav mit passendem Heizmantel sich vollständig im Glovebox-Innern befand, und sämtliche Versorgungs- und Meßleitungen durch entsprechende Boxdurchführungen nach außen geleitet wurden, wurde zum Einsatz des sehr platzbeanspruchenden Teflon-Autoklaven samt dazugehöriger Heizkalotte anderweitig verfahren.

An das Edelstahl-Druckgefäß wurde ein Edelstahl-Ring aufgeschrumpft und der Autoklav in ein Loch im Boden der Edelstahl-Glovebox eingesenkt. Ein zwischen Schrumpfring und Box-Boden befindlicher Teflon-Ring sorgte für dichten Sitz nach außen.

Somit konnte die Beladung des Autoklaven vom Inneren der Box aus erfolgen, während die Rühr-/Heizkalotte von außen mittels Hebebühne an den Autoklaven herangefahren wurde. (Siehe Abb. 23).

Zur Temperaturregistrierung des Autoklaven-Innenraumes wurde die dort mittels Thermoelement registrierte Thermospannung einem Schreiber zugeführt, der den gesamten Temperaturverlauf des Löseversuches aufzeichnete. Zudem wurde am Schreiberarm eine Reflexions-Lichtschranke angebracht, die im Störfalle beim Überschreiten der vorgewählten Betriebstemperatur die Autoklaven-Heizung unterbrach. Durch diese zusätzliche Vorsichtsmaßnahme konnte der Autoklav auch über längere Zeit unbeaufsichtigt gelassen werden, zumal auch die Abschaltung bei Versuchsende durch eine Schaltuhr erfolgen konnte.

Die Aufheizdauer bis zum Erreichen der Betriebstemperatur von 220 -

230°C betrug je nach verwendetem Teflon-Einsatz (unterschiedliche Wandstärke) etwa 1h, während sich die Abkühlphase bis auf Zimmertemperatur auf etwa 4 - 5h belief. Definitionsgemäß wurde als Lösedauer die Zeitspanne vom Erreichen der betreffenden Lösetemperatur bis zum Abschalten der Heizung bei Versuchsende festgesetzt.

4.4 Vorversuche an ThO_2 und PuO_2 im Tantal-Autoklaven

4.4.1 ThO_2 -Drucklöseversuche

Im Rahmen einer Diplomarbeit (52) wurden Vorversuche mit ThO_2 (Fa. Merck) im Ta-Autoklaven Typ I durchgeführt.

Es wurde zunächst die Löslichkeit von Thoriumdioxid im Autoklaven im Vergleich zum Rückflußversuch bei 118°C unter Normaldruck untersucht. Ferner wurde durch Einsatz unterschiedlicher ThO_2 -Einwaagen bei gleicher Menge Lösesäure die Abhängigkeit der ThO_2 -Löslichkeit von der Oxidbeladung der 14m Salpetersäure studiert. Hierbei bestand noch nicht die Möglichkeit der Durchmischung des Reaktionsgemisches durch Rührung oder permanentes Schütteln des Autoklaven.

Hierbei zeigte sich folgendes Bild: Zwar war im Vergleich zum Rückfluß-Versuch die Löslichkeit des Oxids unter Autoklaven-Bedingungen enorm verbessert worden, doch konnte bei der Auswertung der Versuche festgestellt werden, daß eine starke Schichtung der Th-Konzentration in der Autoklaven-Lösesäure auftrat. Über dem ungelösten Thoriumoxid-Rückstand war eine konzentrierte Th-Nitrat-Schicht festzustellen, während in der Nähe der Oberfläche nur eine geringe Th-Konzentration zu beobachten war. Dies ließ auf eine nur sehr geringe Durchmischung der Komponenten infolge Konvektion im Autoklaven unter Betriebsbedingungen schließen. Dies hat aber zur Folge, daß auch die Lösung über dem ThO_2 allmählich an freier HNO_3 verarmt, und so der weitere Lösevorgang nur mehr langsam fortschreitet. Es ist deshalb bei kurzen Lösezeiten ein Einfluß der ThO_2 -Beladung auf die Oxidlöslichkeit festzustellen. Durch genügend lange Reaktionszeiten wird dieser Effekt jedoch weitgehend ausgeglichen. Diese Tatsache kommt vornehmlich bei hoher Oxidbeladung zum Tragen. Für eine effektive Ausnützung des Drucklöseprozesses bezüglich größerem Oxiddurchsatz und kürzeren Reaktionszeiten ist demzufolge eine

gute Durchmischung der Komponenten erforderlich.

Einige relevante Löseversuche mit ThO_2 (Merck LAB) gibt nochmals die Tabelle 2 wieder.

Tab. 2: ThO_2 -Löseversuche

Kingesetzte Menge ThO_2 (g)	Lösezeit h	Ungelöster Rückstand ThO_2 (g)	Thorium in Lösung (%)
0.506	2-3	0.116	77
0.504	5	0.056	92
0.505	8.5	0.008	95
3.999	2	2.425	39
3.999	5	1.600	60
3.999	8.5	0.860	78
3.999	24	0.300	92
Lösesäure: 30ml 14m HNO_3 $T = 220^\circ\text{C}$			

4.4.2 PuO_2 - Drucklöseversuche

Nach Aufstellen des Ta-Autoklaven Typ I in einer Edelstahl-Glovebox und Installation aller nötigen Versorgungs- und Meßleitungen konnten die Drucklöseversuche auch mit Plutoniumdioxid durchgeführt werden.

Es wurden zweierlei Chargen von PuO_2 verwendet, welche sich in ihrer Vorgeschichte unterschieden: Zunächst wurden Versuche mit ALKEM- PuO_2 (Diese Plutoniumoxid-Charge entspricht nicht dem in Kap. 3 charakterisierten Oxid.) ("Ex Oxalat", 600°C Kalzinierungstemperatur) angesetzt.

Anschließend wurde die Löslichkeit von hochgeglühtem PuO_2 untersucht, welches durch Sintern auf 1300°C aus ALKEM- PuO_2 präpariert worden war (Ausführung durch ALKEM GmbH). Infolge der begrenzten Verfügbarkeit der Pu-Chargen blieben die PuO_2 -Einwaagen pro Löseversuch auf 500mg beschränkt. Als Lösesäure für die gesamte Versuchsreihe wurde 14m HNO_3 eingesetzt. Dabei mußte wiederum auf eine permanente Durchmischung der Reaktionskomponenten durch Rührung verzichtet werden.

4.4.3 Bestimmung der Oxidlöslichkeit in 14m HNO_3 am Rückfluß

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Autoklaven-Löseversuche wurde von jeder Oxid-Spezies ein Versuch am Rückfluß in 14m HNO_3 durchgeführt.

Tab. 3: Löseversuche an PuO_2 (600°C) im Autoklaven
bei 220°C

Eingesetzte Menge PuO_2 (g)	Lösemenge HNO_3 14,5m		Lösezeit h	ungelöster Rückstand PuO_2 (%)	Plutonium in Lösung (%)	Vermerke
	vor	nach				
0.502	20	18	6	35	62	
0.5	20	19.5	12	14	83	
0.5	20	19.5	24	2	97	
0.5	20	19	6	19	80	Im Abstand von 0.5h geschüttelt
0.1	4	4	6	92	6	Rückfluß 118°C

Die Versuche zeigten auf Anhieb eine erhebliche Verbesserung der Oxid-Löslichkeit unter Drucklösebedingungen im Vergleich zur Löslichkeit bei den Rückflußversuchen. Bei den Drucklöseversuchen ohne Durchmischung des Autoklaveninhalts an ALKEM PuO_2 600°C ex Oxalat ist eine deutliche Zunahme der Löslichkeit mit steigender Aufschlußdauer zu erkennen (Zeiteffekt). Ferner ist eine deutliche Steigerung der Lösegeschwindigkeit bei einem 6h Versuch zu erkennen, bei dem der Autoklav in Abständen von 30 Minuten manuell geschüttelt wurde, so daß bereits nach 6h Lösedauer das Löseergebnis des 12h Versuchs ohne Schütteln erreicht wurde.

4.4.4 Löseversuche an bei 1300°C gesintertem PuO_2

Die Löseversuche an bei 1300°C gesintertem PuO_2 zeigten sowohl beim Rückflußversuch als auch unter Drucklösebedingungen eine erhebliche Verschlechterung der Oxid-Löslichkeit. Es wurden daher unter Drucklösebedingungen Langzeitversuche angesetzt, mit denen der Lösevorgang innerhalb eines Zeitraumes von bis zu 120 Stunden verfolgt werden konnte. Bedingt durch die langen Aufschlußzeiten machten sich zunehmend die bereits beschriebenen Dichtprobleme an den Ta-Dichtflächen bemerkbar, so daß ein Langzeitversuch infolge totalen Verlustes der Lösesäure scheiterte. Es wurde daher generell das Autoklavenvolumen bei der Aufarbeitung kontrolliert. Vorübergehend konnte jedoch der Ta-Autoklav Typ I mittels einer 2mm starken Teflon-Platte, die zwischen die Tantal-dichtflächen des Stempels und des Druckbehälters eingebaut wurde, abgedichtet werden, so daß die Versuchsreihe ohne weitere Komplikation durchgeführt werden konnte.

Nach 120h waren 66% des Ausgangsoxids im Autoklaven aufgeschlossen. Ein Parallel-Versuch über 120h, bei dem der Autoklav unregelmäßig geschüttelt wurde, erbrachte keine Verbesserung des Löseergebnisses.

Bei einem weiteren Versuch wurden Löserückstände aus 24h Versuchen vereint und für weitere 120h aufgeschlossen. Der Rückgang des Löseergebnisses auf 25% läßt auf eine prinzipielle Schwerlöslichkeit dieser Löserückstände schließen, was auf schwerer lösliche Komponenten im Ausgangsoxid hinweist, die sich nach dem ersten Autoklavenzyklus im

Rückstand anreicherten.

Tab. 4: Löseversuche an PuO_2 (1300°C) im Autoklaven
bei 220°C

Eingesetzte Menge PuO ₂ (g)	Lösemenge HNO ₃ 14,5m		Lösezeit h	ungelöster Rückstand PuO ₂ (%)	Plutonium in Lösung (%)	Vermerke
	vor	nach				
0.501	20	19,5	24	79	20	
0.500	20	20	120	35	66	Autoklav mit Teflon gedichtet
0.437	20	20	120	44	61	mit Teflondichtung und unregelmäßigem Schütteln
0.502	20	20	120	75	25	Eingesetztes Oxid aus Löserückständen
0.100	4	4	6	99	< 1	118°C Rückfluß

4.5 Orientierende Drucklöseversuche im Teflon-Autoklaven an ALKEM- PuO_2

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurde der Teflon-Autoklav der Firma Berghof eingefahren. Erstmals konnte während der gesamten Versuchsdauer durch Magnet-Rührung für eine intensive Durchmischung des Autoklaveninhalts gesorgt werden, wodurch das zu lösende Oxid ständig mit einer homogenen Lösesäure in Kontakt kam.

4.5.1 Analytik der PuO_2 -Löseversuche

Zur Auswertung der Autoklavenversuche wurde die Reaktionsmischung durch Zentrifugation getrennt, die plutoniumhaltige Lösesäure in einem Meßkolben gesammelt und der verbliebene PuO_2 -Rückstand mehrmals mit 14m Salpetersäure gewaschen. Die Waschfraktionen wurden im Meßkolben gesammelt und dieser bis zur Marke mit 14m HNO_3 aufgefüllt.

Von dieser Stammlösung wurde eine Probe mittels potentiostatischer Coulometrie untersucht und so der gelöste Anteil des PuO_2 berechnet.

Außerdem wurde der gewaschene und getrocknete Löserückstand gewogen und aus der Differenz zur Versuchseinwaage die Löslichkeit ebenfalls bestimmt.

4.5.2 Standard-Rückflußversuche

Als Referenzversuche zu den Autoklavenversuchen wurden Rückflußversuche in 14m HNO_3 bei 118°C unter Normaldruck durchgeführt. Hierfür wurden 100mg PuO_2 in einem 10ml Kolben eingewogen, mit 4ml 14m HNO_3 versetzt und während 6h am Rückfluß gehalten (Pilzheizhaube, Kugelkühler). Diese Prozedur wurde standardisiert und diente zum Vergleich der von der Firma ALKEM GmbH gelieferten PuO_2 -Einzelchargen.

4.5.3 Standard-Drucklöseversuch

Von den angesetzten Drucklöseversuchen wurden willkürlich die Parameter eines Versuches als Standardbedingungen festgesetzt, um Vergleiche zu den Rückflußversuchen und den anderen Autoklavenversuchen mit abweichenden Bedingungen anzustellen. Als Standard-Parameter wurden folgende Werte festgesetzt: 2,50g PuO_2 (ALKEM 600°C ex Oxalat) 20ml 14m HNO_3 (Merck p.a.), Lösetemperatur 230°C , Lösedauer 6h, Rühren bei konstanter Drehzahl mit Magnetrührfisch. Nach Aufheizen auf die Betriebstemperatur wurde die Temperatur für 6h konstant gehalten und der Ansatz aufgearbeitet. Das Löseergebnis wurde durch Auswaage des PuO_2 -Rückstandes und des in Lösung gegangenen Plutoniums mittels potentiostatischer Coulometrie bestimmt. Ein typisches Ergebnis für einen Standard-Drucklöseversuch ist eine PuO_2 -Löslichkeit von ca. 65%.

4.6 Einfluß der Oxidbeladung auf das Löseergebnis

Infolge der größeren Zuverlässigkeit des Teflon-Autoklaven war es vertretbar, nun auch größere PuO_2 -Mengen für Löseversuche einzusetzen, um den Einfluß des Verhältnisses Oxid/Lösesäure (Beladung) auf das Löseergebnis zu untersuchen. Für diese Versuchsreihe wurde ALKEM PuO_2 in Mengen von 0.5g, 1g, 2.5g bzw. 5g pro 20ml 14m HNO_3 für die Drucklöseversuche verwendet. Die restlichen Parameter wurden für alle PuO_2 -Chargengrößen konstant gehalten ($T = 230^\circ\text{C}$, Lösedauer 6h, Rühren). Die Versuche erbrachten die in Tabelle 5 und Abb. 24 aufgeführten Ergebnisse:

Tab. 5: Löseversuche zum Einfluß der Oxidbeladung

PuO_2 Einwaage (g)	Lösesäure 14m HNO_3 (ml)	Löse- temperatur ($^\circ\text{C}$)	Versuchs- dauer (h)	PuO_2 - Rückstand (g)	Plutonium in Lösung (%)	Proz. Anteil Pu(VI) (%)
5.042	20	230	6	2.947	42.5	16.3
2.504	20	230	6	0.653	67.4	36.9
1.000	20	230	6	0.020	95.4	48.6
0.500	20	230	6	---	100.0	55.6

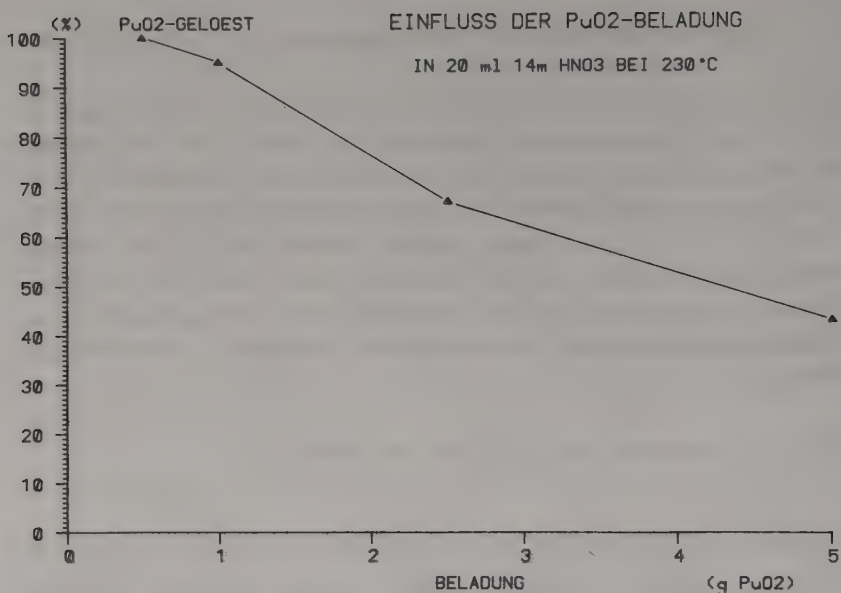


Abb. 24: Drucklöseversuche zum Einfluß der Oxidbeladung

Somit ist eine starke Abhängigkeit des Löseergebnisses von der Oxidbeladung zu erkennen: Nur bei der 0,5g PuO_2 -Charge konnte das Oxid quantitativ aufgelöst werden. Bei der hohen Oxidbeladung von 5g PuO_2 / 20ml 14m HNO_3 verschlechterte sich hingegen die Löslichkeit auf 43%. Dieser Befund zeigte einerseits, daß das ALKEM- PuO_2 prinzipiell vollständig löslich ist, also keine extrem schwerlöslichen Komponenten beinhaltet, andererseits ließ die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Oxid/Lösesäureverhältnis unterschiedliche Ursachen vermuten:

Entweder wird die Salpetersäure mit fortschreitender Lösung des Oxids infolge des Verbrauchs an freier HNO_3 in ihrem Lösepotential derart geschwächt, daß die Lösegeschwindigkeit schließlich zum Stillstand gelangt, oder ein in HNO_3 schwer lösliches Reaktionsprodukt passiviert die Oberfläche des noch ungelösten PuO_2 und verhindert weiteren Angriff. Es ist aber auch möglich, daß die bei dieser Versuchsreihe angesetzte Lösezeit von 6h nicht ausreicht, auch größere PuO_2 Mengen im Autoklaven aufzuschließen.

4.7 Einfluß von Temperaturerhöhung und Reaktionsdauer auf das Löseergebnis

Durch weitere Temperaturerhöhung wurde versucht, bei den Drucklöseversuchen die Löslichkeit des PuO_2 zusätzlich zu steigern.

Allerdings konnte die Temperatur nur mehr geringfügig angehoben werden, da der damit verbundene Druckanstieg im Autoklaven und die zunehmende thermische Zersetzung der HNO_3 die Temperatur auf ca. 250°C limitierte. Es wurde daher ein 2.5g PuO_2 Versuch mit 20ml 14m HNO_3 auf 250°C Lösetemperatur für 6h angesetzt.

Bei der Auswertung des Versuchs konnte praktisch keine Löslichkeitssteigerung festgestellt werden. Vielmehr war sogar ein geringfügiger, bislang ungeklärter Rückgang der Löslichkeit zu erkennen. (Zunehmende thermische Zersetzung der Salpetersäure?)

In einem weiteren Versuch sollte untersucht werden, ob durch längere Aufschlußzeiten das ALKEM- PuO_2 auch bei großen PuO_2 -Chargen besser gelöst werden konnte. Ein für 18h angesetzter Versuch mit 2.5g PuO_2 /20ml 14m HNO_3 bei 250°C ergab jedoch ebenfalls keine wesentliche zusätzliche Löslichkeitssteigerung im Vergleich zu den Standard Drucklöseversuchen (230°C , 6h). Auch zwei Autoklavenversuche mit einer PuO_2 -Beladung von 5g/20ml 14m HNO_3 mit 2 bzw. 6h Aufschlußdauer lieferten ein identisches Löseresultat. Damit schied praktisch eine zu kurze Reaktionszeit als Grund für die Abhängigkeit des Löseergebnisses von der Beladung (Kapitel 4.6) aus. Die Tabelle 6 und die Abb. 25 zeigen die vorgefundenen Verhältnisse.

Tab. 6: Löseversuche zum Einfluß der Lösedauer

PuO ₂ Einwaage (g)	Lösesäure 14m HNO ₃ (ml)	Löse- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	PuO ₂ - Rückstand (g)	Plutonium in Lösung (%)	Proz. Anteil Pu(VI) (%)
5,033	20	230	2,5	2,888	42,6	22,1
5,042	20	230	6	2,947	42,5	16,3
2,508	20	250	6	1,109	56,4	26,6
2,501	20	250	18	0,980	60,5	11,8

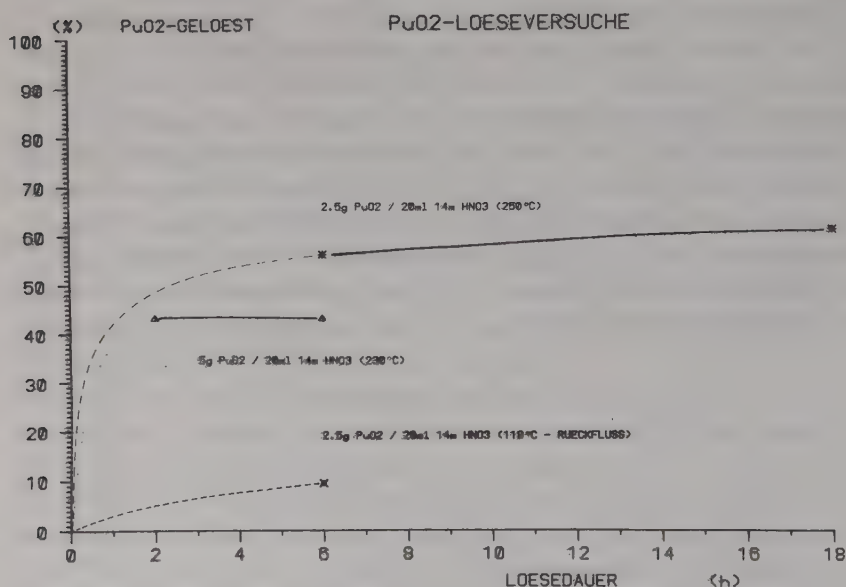


Abb. 25: Einfluß von Lösedauer und Temperatur auf das Löseergebnis

4.8 Einfluß von hochgeladenen Metallionen auf den Drucklöseprozeß

Die vorangegangenen Versuche legten die Vermutung nahe, daß Pu-Ionen, die sich mit fortschreitendem Aufschluß des PuO_2 in der Lösesäure anreichern, den weiteren Lösevorgang im Autoklaven blockieren. In dieser Versuchsreihe wurden daher bereits zu Beginn des Löseversuchs Pu(IV)/Pu(VI)- bzw. Th(IV)- und U(VI)-Ionen vorgelegt und damit das Vorliegen von etwa 2.5g gelösten PuO_2 in der Lösesäure simuliert.

4.8.1 PuO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Pu(IV)

Präparation der Lösesäure

Für diesen Versuch wurde 14m HNO_3 als Lösesäure verwendet, die bereits eine Pu-Konzentration von 99.8mg Pu/ml enthielt.

Bei der Präparation dieser Lösung wurde folgendermaßen verfahren:

Eine vorhandene, stark salpetersaure Pu(IV)/Pu(VI)-Lösung wurde mit ca. 2ml 30%igem H_2O_2 in eine Pu(IV)-Lösung überführt. Anschließend wurde die Lösung in einer Halbmikro-Destillationsapparatur mehrmals bis auf wenige Milliliter eingengt und wieder mit 14m HNO_3 versetzt. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die Pu-Lösung 14m an HNO_3 war. Da durch den längeren Destillationsprozeß die Pu-Lösung teilweise wieder zum Pu(VI) oxidiert war, mußte durch Einsatz von weiteren 0.5ml 30% H_2O_2 die Lösung erneut reduziert werden. Nach dem Verkochen des überschüssigen H_2O_2 unter einer IR-Lampe wurde die konzentrierte Lösung in einen 10ml Meßkolben transferiert und mit ca. 5ml 14m HNO_3 bis zur Marke aufgefüllt. Die Gehaltsbestimmung und Ermittlung der Oxidationsstufen erfolgte mittels potentiostatischer Coulometrie.

Ansatz des Löseversuchs

Für den Drucklöseversuch wurden 2.502g PuO_2 (ALKEM) eingesetzt.

Als Lösesäure wurde die vorher präparierte Pu(IV)-Lösung verwendet (Gesamtmenge Pu: 1.996g, 94% Pu(IV), 6% Pu(VI)), die mittels 10ml 14m HNO_3 quantitativ aus dem 10ml Meßkolben in den Autoklaven überführt wurde. Somit betrug die Lösesäure-Menge wiederum 20ml. Um die Pu(IV)-

Lösung während des Versuches quantitativ in der vierwertigen Stufe zu halten, wurden 2ml flüssiges N_2O_4 zupipettiert, da diese Zugabe den Lösevorgang an sich nicht beeinflußt (siehe Löseversuch in Kap. 4.11.3).

Nach dem sofortigen Verschließen wurde der Versuch unter Standard-Bedingungen durchgeführt (6h, $230^{\circ}C$, Rührung).

Die Aufarbeitung des Versuchs zeigte folgende Verhältnisse: Es konnten nur etwa 18% des eingesetzten PuO_2 aufgelöst werden, während ein Standard-Drucklöseversuch unter sonst gleichen äußeren Lösebedingungen ca. 65% des Ausgangsoxids in Lösung bringt.

4.8.2 PuO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Pu(VI)

Präparation von Plutonylnitrat

Für diesen Versuch wurde die entsprechende Pu(VI) Menge in Form von festen $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ zur 14m HNO_3 zugesetzt. Das feste Pu-Nitrat wurde durch Einengung einer 14m salpetersauren Pu(VI)-Lösung unter einer IR-Lampe bis fast zur Trockne erhalten. Nach Abkühlen der sirupösen Lösung kristallisierte die gesamte Masse aus. Nach Zerkleinern des rotbraunen Kristallkuchens wurde die Gesamtmenge ausgewogen, mittels potentiostatischer Coulometrie wurde von einer kleinen Probe der genaue Pu-Gehalt bestimmt und das quantitative Vorliegen von Pu(VI) bestätigt.

Ansatz des Löseversuchs

Für den Versuch wurden 2.500g PuO_2 (ALKEM) eingesetzt. Zusätzlich wurde der Autoklav mit 4.066g $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (entspricht 2.251g Pu-Element) als festes Nitrat beschickt. Nach Zugabe der standardmäßigen 20ml 14m HNO_3 wurde der Autoklav verschlossen und wiederum unter Standard-Bedingungen (6h, $230^{\circ}C$, Rühren) gelöst. Nach Aufarbeitung und Analyse zeigte sich folgendes Ergebnis: Von den 2.50g des eingesetzten Oxids waren nur 9.5% gelöst. Das in der Lösesäure vorhandene Pu lag nur noch zu etwa 42% in der Oxidationsstufe +(VI) vor, wurde also während

des Autoklavenprozesses teilweise reduziert (siehe Kapitel 4.10.2).

4.8.3 PuO₂-Löseversuch in Gegenwart von Th(IV)

Um auch den Einfluß eines Pu(IV)-ähnlichen Ions auf den Lösevorgang im Autoklaven zu untersuchen, wurde zu Beginn dieses Versuches eine den Versuchen mit Pu(IV) bzw. Pu(VI) entsprechende Menge Th als Th(IV)-Nitrat zugesetzt.

Präparation des Th(IV)-Nitrats

Durch Eindampfen einer ca. 10m salpetersauren Th-Lösung unter einer IR-Lampe bis zur beginnenden Kristallisation und Abkühlen der übersättigten Lösung konnten farblose, große Kristalle von Th(IV)-Nitrat $\cdot x\text{H}_2\text{O}$ nach Absaugen von der Mutterlauge erhalten werden. Nach dem Trocknen im Exsiccator über KOH (12h) wurde eine Probe der sehr hygroskopischen Substanz nach genauer Einwaage in einen Porzellantiegel bei 850°C zum ThO₂ verglüht und aus der Menge des ThO₂-Rückstandes der Th-Gehalt im eingesetzten Th-Nitrat zu 46,2% Th bestimmt. Dies entspricht der Zusammensetzung $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ansatz des Löseversuchs

Nach Zugabe von 2.435g PuO₂ (ALKEM) wurden 4.725g Th(IV)-Nitrat (entspricht 2.185g Th-Element) und 20ml 14m HNO₃ zugegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde der Ansatz wieder unter Standard-Bedingungen gefahren (6h, 230°C, Rühren).

Die Aufarbeitung und Analyse des Autoklavenversuches brachte folgendes Ergebnis: Vom eingesetzten PuO₂ waren 65,2% aufgelöst. Dieses Ergebnis entspricht praktisch einem regulären Standard-Drucklöseversuch.

4.8.4 PuO₂-Löseversuch in Gegenwart von U(VI)

Ansatz des Löseversuchs

Im Autoklaven wurden 20ml 14m HNO₃ vorgelegt und 4.739g Uranylnitrat-Hexahydrat (entspricht 2.263g U(VI)) aufgelöst. Nach Zugabe von 2.505g PuO₂ (ALKEM) wurde der Autoklav verschlossen. Der Ansatz wurde nun in üblicher Weise für 6h bei 230°C unter Rühren autoklaviert.

Aufarbeitung und Analyse des Versuchs zeigten, daß sich 73.7% PuO₂ aufgelöst hatten; der Pu(VI)-Gehalt der entstandenen Lösung betrug 11.8%.

4.8.5 ThO₂-Löseversuch in Gegenwart von Pu(IV)/(VI)

Da nach den bisherigen Versuchen feststand, daß größere Pu(IV)- und Pu(VI)-Konzentrationen die Lösereaktion von PuO₂ in HNO₃ blockieren, sollte ermittelt werden, ob dieser Befund spezifisch nur für PuO₂ gilt. Als Vergleichssubstanz wurde wiederum das dem PuO₂ hinsichtlich Schwerlöslichkeit und Struktur ähnliche ThO₂ eingesetzt.

Präparation der Lösesäure

Für den Löseversuch wurden 11.7ml einer 14m salpetersauren Pu-Lösung mit einem Gesamtgehalt von 2.273g Pu (15.3%Pu(VI)) mit 8.3ml 14m HNO₃ vereinigt.

Ansatz des Löseversuchs

Nach Einwaage von 2.503g ThO₂ (Fa. Merck-Schuchardt, vgl. Kapitel 6.6.3) wurde die Pu-haltige Lösesäure quantitativ in den Autoklaven überführt und nach dem Verschließen der Ansatz für 6h unter Rühren auf 230°C gehalten.

Beim Öffnen des Autoklaven zeigte sich eine kräftige NO₂-Atmosphäre im Druckbehälter. Die Lösung erschien klar ohne Rückstände. Selbst nach dem quantitativen Überführen der Lösung in ein Zentrifugenglas und

Zentrifugation der Lösung konnten keine ThO_2 -Reste mehr gefunden werden. Somit kann von einer 100%igen Auflösung des ThO_2 in der Pu-haltigen Lösesäure ausgegangen werden. Die Lösung wurde nun in einen 25ml Meßkolben transferiert und mit verd. HNO_3 auf 25ml aufgefüllt.

Die coulometrische Analyse dieser Lösung ergab einen Pu-Gehalt von 2,286g Pu, bei einem Pu(VI)-Anteil von 0,4%. Das Plutonium konnte also im Rahmen der Fehlergrenzen quantitativ zurückerhalten werden, jedoch war nahezu vollständige Reduktion zum Pu(IV) während des Drucklöseversuches erfolgt.

Zum Vergleich wurden 2,506g ThO_2 der gleichen Produktionscharge 6h bei 230°C in 20ml reiner Salpetersäure im Teflon-Autoklaven gelöst.

Dabei wurde das Oxid vollständig aufgeschlossen.

(Vergl. in Kap. 6.6.3 die Löslichkeit dieses Oxids von 2% nach 6h am Rückfluß bei 118°C).

4.8.6 Zusammenfassende Übersicht über die Autoklavenversuche in Gegenwart von Schwermetall-Ionen

Wie aus den durchgeführten Autoklaven-Versuchen ersichtlich, spielt die Anwesenheit von Pu(IV)- bzw. Pu(VI)-Ionen in der Lösesäure eine große Rolle für den in diesem Medium ablaufenden Drucklöseprozeß: In Gegenwart hoher Pu-Konzentrationen, wie sie sich z.B. beim Auflösen großer Pu-Chargen während des Autoklavenprozesses einstellen (5g PuO_2 / 20ml 14m HNO_3), wird die weitere Auflösung stark verlangsamt bzw. kommt völlig zum Stillstand. Ursache hierfür dürften Wechselwirkungen der PuO_2 -Oberfläche mit der heißen, hochkonzentrierten Schwermetall-Lösung sein, die praktisch als eine Art Salzsammelze zu betrachten ist. Es ist anzunehmen, daß diese Wechselwirkung auf Redox-Vorgänge zurückzuführen ist, da die Löslichkeit des PuO_2 in der Pu(VI)-Lösung, (die allerdings infolge Reduktion unter Betriebsbedingungen nur mehr teilweise als Pu(VI) vorlag), besonders stark zurückging. Ein weiteres Indiz hierfür wäre, daß in Gegenwart von Th(IV), welches dem Pu(IV) sehr ähnlich ist (es bildet z.B. analog dem Pu(IV) in HNO_3 einen Hexanitrat-Komplex des Typs $[\text{An}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$; An = Th, Pu) aber nicht die

Oxidations-Stufe +(VI) einnehmen kann, eine Löslichkeit des PuO_2 wie unter Standard-Bedingungen zu beobachten ist.

Für den Einfluß von U(VI) gelten analoge Argumente, da UO_2^{2+} zwar mit dem PuO_2^{2+} -Ion vergleichbar ist, unter den stark oxidierenden Bedingungen in der heißen HNO_3 jedoch kein Übergang zum U(IV) erfolgen kann. Wie aus dem Versuchsergebnis hervorging, ist ein schwach positiver Einfluß auf die PuO_2 -Löslichkeit nicht auszuschließen. Dies wäre mit dem U.K.-Patent (50) (vergl. Kap. 1.2) vereinbar, jedoch müßte in einem weiteren Experiment bei höherer U(VI)-Beladung geprüft werden, ob sich dadurch der geringfügige Effekt verstärken läßt.

Der ThO_2 -Löseversuch in Gegenwart von Pu(IV)/(VI) schließlich konnte zeigen, daß es sich wiederum bei der Blockierung des PuO_2 -Lösevorgangs durch Pu-Ionen um einen für PuO_2 selektiven Vorgang handeln muß:

Die unverminderte Löslichkeit des ThO_2 in Gegenwart von Pu-Ionen legt erneut den Schluß nahe, daß es sich beim Rückgang der Löslichkeit von PuO_2 um spezifische Wechselwirkungen von Pu-Ionen mit den Pu-Ionen im Festkörper handeln muß. Da das eingesetzte ThO_2 (Vergl. Kapitel 6.6.3) hinsichtlich seiner Herstellung (ca. 1000°C ex Oxalat) und seiner Löslichkeitseigenschaften eher noch stärker inert als das ALKEM- PuO_2 ist, sollte auch das ThO_2 in Gegenwart von Pu-Ionen deutlich schlechter löslich sein, wenn die Protonenaktivität der Lösesäure durch eine eventuelle Pu-Komplexierung nach folgenden Gleichgewichtsreaktionen absinken sollte:



Nach den gewonnenen Daten scheint dieser Vorgang jedoch nicht für die Löslichkeitsverhältnisse unter Autoklavenbedingungen maßgebend zu sein.

Die Tabelle 7 stellt nochmals die vorgefundenen Verhältnisse gegenüber:

EINFLUSS HOCHGELADER METALLIONEN AUF DEN DRUCKLÖSEPROZESS					
Oxid	Lösesäure	Löse- bedingungen	Löse- ergebnis Oxid-gel.	Proz. Anteil Pu(VI) (%)	
2.502g PuO_2 (ALKEM)	20ml 14m HNO_3		6h/230°C	63-65%	typ 32-37
2.502g PuO_2 (ALKEM)	1.996g Pu(IV) (99.8mg Pu(IV)_{m} in 20ml 14m HNO_3 + 2ml N_2O_4)		6h/230°C	18%	0.2
2.500g PuO_2 (ALKEM)	4.066g $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 2.251g Pu(VI) + 20ml 14m HNO_3		6h/230°C	9.5%	42
2.435g PuO_2 (ALKEM)	4.725g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ = 2.185g Th(IV) in 20ml 14m HNO_3		6h/230°C	65%	12
2.505g PuO_2 (ALKEM)	4.742g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 2.263g U(VI) in 20ml 14m HNO_3		6h/230°C	74%	12
2.503g ThO_2 (MERCK-Schuchardt)	2.273g Pu (15.3% Pu(VI)) in 20ml 14m HNO_3		6h/230°C	100%	0.4
2.506g ThO_2 (MERCK-Schuchardt)	20ml 14m HNO_3		6h/230°C	100%	--
4.991g ThO_2 (MERCK-Schuchardt)	20ml 14m HNO_3		6h/230°C	78%	--
5.004g ThO_2 (MERCK-Schuchardt)	3.604g Th(IV) in 20ml 11m HNO_3		6h/230°C	66%	--

4.9 Löseversuche an extrem schwerlöslichem Oxid

Da PuO_2 wie auch ThO_2 mit zunehmender Kalzinierungs- bzw. Sintertemperatur immer schwerlöslicher wird, erschien es wichtig, auch solchermaßen präpariertes Material für Drucklöseexperimente einzusetzen, zumal auch für einen Einsatz des Verfahrens bei der Wiederaufarbeitung mit hochgeglühtem Material gerechnet werden muß. Ein besonders reaktionsträges Material erhält man, wenn man $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ("Plutonium(IV)-Hydroxid") als Ausgangsmaterial für die Oxidherstellung einsetzt. Vergl. Kap. 1.2. Um die Grenzen des Drucklöseverfahrens auszuloten, wurde daher PuO_2 über diese Ausgangsverbindung hergestellt.

4.9.1 Präparation von PuO_2 "ex Hydroxid"

Für die Präparation des Oxids wurden zunächst von Pu-Drucklöseversuchen stammende ca. 14m HNO_3 saure Pu(IV)/Pu(VI)-Lösungen vereinigt (Gesamtmenge Pu-Element 8,9g) und zur Entfernung von Teflon-Resten (Autoklaven Abrieb durch Rühren) durch ein Glasfaserfilter filtriert. Anschließend wurde die Lösung an einer Halbmikro-Destillationsapparatur bis auf ca. 20ml eingeeengt. Nach dem Abkühlen wurde unter sehr gutem Rühren mit H_2O auf ca. 70ml Endvolumen verdünnt und durch langsame Zugabe unter Rühren mit 3ml 30% H_2O_2 versetzt. Dabei bildete sich an der Eintropfstelle zunächst ein blaßgraugrüner Niederschlag von Pu-Peroxid, der sich jedoch beim Weitertrühren gleich wieder auflöste. Die Lösung färbte sich stark dunkelrot (Peroxo-Komplexe) und gaste stark. Das Reaktionsgemisch färbte sich schließlich blauviolett (Gehalt an Pu(III) im Gemisch mit Pu(IV) und rötlichem Peroxo-Komplexen) und nahm schließlich nach 30 minütigem Verkochen des überschüssigen H_2O_2 unter einer IR-Lampe eine dunkelgrüne Farbe an (Hexanitrat-Komplexe von Pu(IV)). Ein angefertigtes Spektrum bestätigte das quantitative Vorliegen von Pu(IV). In diese Lösung wurde unter Rühren Ammoniak-Gas eingeleitet. Nach Neutralisation der Lösung fiel reichlich eine blaßhellgrüne Gallerte von $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert. Das nur noch schwach gelb gefärbte Zentrifugat wurde erneut mit NH_3 behandelt, wobei sich jedoch kein weiterer Niederschlag mehr bildete.

Das Hydroxid wurde 3x gründlich mit H_2O durch Digerieren und an-

schließendes Abzentrifugieren ausgewaschen. Anschließend wurde das Präparat unter einer IR-Lampe im Zentrifugenglas vorgetrocknet. Der um ca. 1/4 im Volumen geschrumpfte, jedoch farblich fast unveränderte stangenförmige Substanzkuchen wurde in eine Kristallisierschale überführt und vorsichtig in kleine Brocken zerkleinert. Anschließend wurde scharf unter der IR-Lampe getrocknet (ca. 180°C - 200°C). Die jetzt schwärzliche, feinkörnige Substanz wurde schließlich in einen Porzellan-Tiegel überführt und nach dem Aufheizen auf 1000°C (8°C/min) für 6h auf 1000°C gehalten.

Nach dem Abkühlen wurde ein grauschwarzes, gekörntes PuO₂ erhalten (Korngröße ca. 0.5 - 3mm), welches sich infolge seiner Härte und Sprödigkeit mit einfachen Mitteln nicht weiter zerkleinern ließ. Die Ausbeute betrug 10.154g. Das Oxid dieser Präparation wird fortan als PuO₂ EXHYD 1000 bezeichnet.

4.9.2 Standard Rückflußversuch an PuO₂ EXHYD 1000

Für einen Rückflußversuch bei 118°C unter Normaldruck wurde in einem 10ml Rundkolben 0.1062g PuO₂ EXHYD 1000 eingewogen und 4ml 14m HNO₃ (Merck reinst) zupipettiert. Der Ansatz wurde für 6h am Rückfluß gehalten. Nach 6h Reaktionszeit war die Lösesäure vollkommen farblos und klar geblieben, während das feinkörnige PuO₂ unverändert am Kolbenboden vorlag. Coulometrisch und spektralphotometrisch war kein Pu in der entstandenen Lösung nachzuweisen, so daß eine genaue Bestimmung des Plutoniums in der Lösung nicht erfolgen konnte. Jedoch konnte der Rückstand nach Aufarbeitung des Ansatzes und Trocknen wieder nahezu quantitativ erhalten werden. Berücksichtigt man unvermeidliche Verluste bei der Reinigung (Auswaschen) und beim Überführen ins Wägegefäß, so ergibt sich eine PuO₂ Löslichkeit am Rückfluß von < 1%.

4.9.3 Drucklöseversuche an PuO₂ EXHYD 1000

Für den Versuch wurden 2.50g PuO₂ EXHYD 1000 eingewogen und nach Zugabe von 20ml 14m HNO₃ der Autoklav verschlossen und für 6h Lösedauer aufgeheizt. Bei der Aufarbeitung des Versuches war eine merkliche Teflon-Schicht infolge Abriebs durch die schmirgelartigen PuO₂ Teilchen zu

erkennen, welche auf der Autoklaven-Lösung schwamm. Bereits die hellgrüne Färbung der Lösesäure ließ auf eine nur geringe Auflösung des Ausgangsoxids schließen. Der Löserückstand zeigte noch das Aussehen des Ausgangsoxids (keine nennenswerte Bildung eines PuO_2 -Schlammes). Nach Inspektion des Autoklaveninhalts wurde nochmals kurz durchgerührt und nach dem Absedimentieren des Rückstandes eine Probe für die coulometrische Analyse entnommen.

Anschließend wurde der Autoklav wieder verschlossen und für weitere 6h Lösedauer aufgeheizt. Nach insgesamt 12h Lösedauer wurde schließlich nach dem Abkühlen der gesamte Ansatz in gewohnter Weise aufgearbeitet. Aufgrund der coulometrischen Analyse konnte nach 6 Stunden Reaktionszeit 3.8% Pu in Lösung gefunden werden, nach insgesamt 12 Stunden Lösedauer 8.2% Pu.

Bei den Versuchen an dieser Oxid-Spezies dokumentiert sich die wesentlich schlechtere Löslichkeit verglichen mit dem ALKEM PuO_2 "ex Oxalat". Ferner ist ein erheblicher Zeiteffekt des Lösevorgangs zu erkennen. Zur weiteren Untersuchung des Zeiteffekts wurde in analoger Weise ein 24h Versuch mit einer 2.5g-Charge angesetzt, der nach Probenahme weitere 24h fortgesetzt wurde. Bei der Inspektion des Ansatzes nach 24h und weit stärker bei der Aufarbeitung nach insgesamt 48h Lösedauer zeigte sich erheblicher Teflon-Abrieb durch das scharfkantige PuO_2 , welches immer noch eine körnige Struktur aufwies.

Die Löslichkeit ergab sich nach 24h Lösedauer zu 18.2%, nach insgesamt 48h Reaktionszeit zu 25.2%.

Tab. 8: Drucklöseversuche an PuO_2 EXHYD 1000

PuO_2 Einwaage (g)	Lösesäure 14m HNO_3 (ml)	Löse- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	PuO_2 - Rückstand (g)	Plutonium in Lösung (%)	Proz. Anteil Pu(VI) (%)
2.502	20	230	6	n.a.	3.8	50.3
Fortsetzung			tot. 12	2.191	8.2	54
2.502	20	230	24	n.a.	18.2	49.3
Fortsetzung			tot. 48	1.461	25.2	34.0
n.a. = Rückstand wegen Fortsetzung des Versuchs nicht analysiert.						

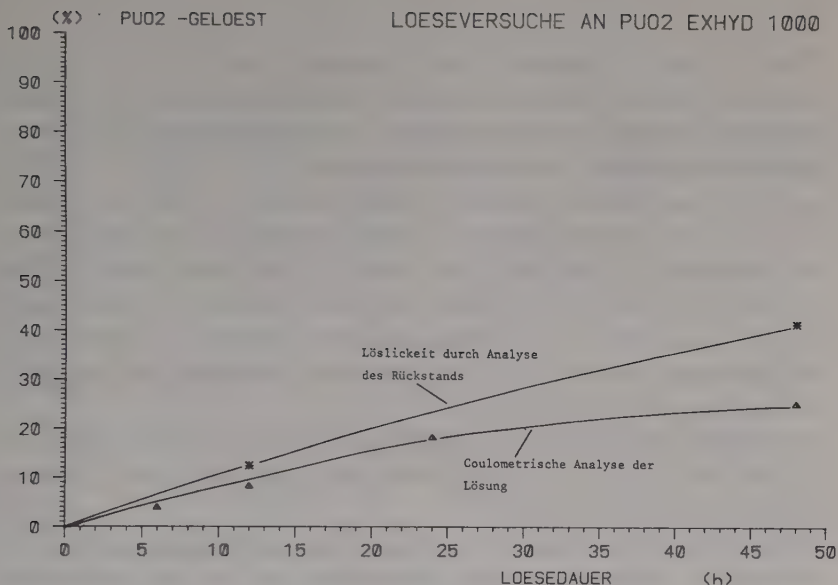


Abb. 26: Ergebnisse der Drucklöseversuche

4.10 Spezielle Drucklöseversuche zum Lösemechanismus

4.10.1 Löseverhalten von Löserückständen

Zur Ergründung des Löseverhaltens von Plutoniumdioxid und um Einblicke in den Lösemechanismus beim Autoklavenprozeß zu erhalten, erschien auch die Weiteruntersuchung der aus Drucklöse-Experimenten erhaltenen Löserückstände als wichtig. Ferner ist es bei der technischen Anwendung des Verfahrens von Interesse, inwieweit sich bei einem Batch-Betrieb unlösliche Rückstände im Autoklaven anreichern, wenn jeweils die Löserückstände der neuen PuO₂-Charge zugeführt werden.

Für einen ersten Rückstands-Löseversuch wurden die Löserückstände von 5g PuO₂/20ml Löseversuchen vereinigt und 5.003g dieser Rückstände für einen 2. Autoklavenzyklus eingesetzt.

(20ml 14m HNO_3 , 6h Lösedauer, 230°C, Rühren)

Nach der Aufarbeitung wurden 33% Pu in Lösung gefunden, was einen geringfügigen Rückgang der Löslichkeit verglichen mit dem 1.Lösezyklus am ALKEM-Ausgangsoxid (43% gelöst) darstellt.

Der in diesem 2.Zyklus angefallene Löserückstand (3.298g PuO_2) wurde einem 3.Autoklaven-Zyklus unterworfen. Um das gleiche Verhältnis Oxid/Lösesäure wie bei den ersten beiden Zyklen beizubehalten, wurde die HNO_3 Menge bei diesem Zyklus auf 13.2ml reduziert. Die restlichen Parameter entsprachen den ersten beiden Versuchszyklen. Die Analyse dieses Versuches zeigte jetzt ein deutliches Anwachsen der PuO_2 Löslichkeit auf 53%.

Ein nachfolgender 4.Autoklaven-Zyklus mit dem Rückstand von Zyklus 3 (1.568g PuO_2) und 6ml 14m HNO_3 konnte sogar 73% des Oxids in Lösung bringen.

Für den 5.Lösezyklus wurde der nach der Aufarbeitung des 4.Lösezyklus angefallene Rückstand in eine DURAN-Glasampulle mit Teflonrührfisch überführt, und nach dem Einpipettieren von 1.6ml 14m HNO_3 wurde das Gefäß abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in das Autoklaven-Gefäß eingebracht, und zum Druckausgleich 20ml 14m HNO_3 zugegeben. Nach dem Verschließen des Autoklaven wurde regulär aufgeheizt und die Temperatur für 6h auf 230°C konstant gehalten.

Nach dem Auskühlen wurde der Autoklav geöffnet und die unversehrte Glasampulle entnommen. Nach dem Absägen des Ampullenhalses wurde die dunkelgrüne Suspension quantitativ mittels 14m HNO_3 in ein Zentrifugenglas transferiert und in üblicher Weise weiterverarbeitet. Die Analyse der Lösung ergab 72% Pu in Lösung.

Die Versuchsreihe zeigte deutlich, daß die bei Drucklöseversuchen anfallenden Löserückstände des ALKEM- PuO_2 keinesfalls bei anschließenden Lösezyklen schwerer löslich werden. Sie stellen also offenbar keine schwerer löslichen Komponenten des Ausgangsoxids dar, sondern zeigen sogar erheblich bessere Löseeigenschaften. Für die Unstetigkeiten der Löslichkeiten bei den einzelnen Lösezyklen konnte jedoch bislang keine plausible Erklärung gefunden werden.

Nachfolgende Tabelle 9 und Abb. 27 veranschaulichen nochmals die Verhältnisse:

Tab. 9: Rückstandslöseversuche

PuO ₂ Einwaage (g)	Lösesäure 14m HNO ₃ (ml)	Löse- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	PuO ₂ - Rückstand (g)	Plutonium in Lösung (%)	Proz. Anteil Pu(VI) (%)
5.003	20	230	6	3.289	32.8	29.6
3.289	13	230	6	1.568	52.7	14.6
1.568	6	230	6	0.408	72.9	5.7
0.396	1.6	230	6	0.046	72.1	8

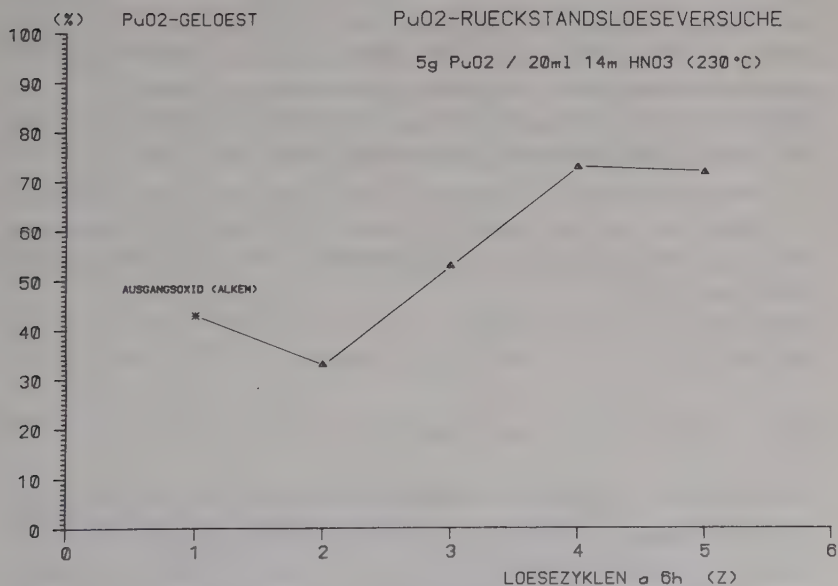


Abb. 27: Löseverhalten der PuO₂-Rückstände

4.10.2 Redox-Reaktionen beim Drucklöseprozeß

Beim Drucklösen im Autoklaven ist neben dem Aufschluß des PuO_2 nach Versuchsende auch eine teilweise Oxidation des gelösten Plutoniums festzustellen (vergl. die jeweiligen Lösetabellen). Dabei konnte nicht geklärt werden, ob die Oxidation bereits während der Lösereaktion eintritt oder erst sekundär in Lösung erfolgt. Das Ausmaß der Pu-Oxidation scheint von den gewählten Reaktionsbedingungen abzuhängen (Lösedauer, Lösetemperatur, Oxidbeladung). Ferner sind in diesem Zusammenhang Unterschiede bei der Druckextraktion und beim normalen Drucklösen festzustellen (vergl. Kap. 5).

Trotz zahlreicher Löseversuche ließ sich jedoch kein genauer Zusammenhang zwischen den jeweils vorhandenen Versuchsparametern und dem Ausmaß der Pu-Oxidation erkennen.

In einigen Versuchsreihen wurde daher das Verhalten reiner 14m salpetersaurer Pu-Lösungen unterschiedlicher Spezifikation unter Drucklösebedingungen im Autoklaven ($230^\circ\text{C}/6\text{h}$) untersucht.

Eine weitere Versuchsreihe wurde bei einer Temperatur von 170°C durchgeführt. Auf diese Weise konnten die im Autoklaven ablaufenden Redoxreaktionen ohne den Einfluß des Lösevorgangs untersucht werden.

Nach jeweils 6h Reaktionszeit wurden die Lösungen im Autoklaven auf ihre Oxidationsstufenverteilung hin coulometrisch untersucht.

Nach Probennahme für die Coulometrie wurde durch die Autoklavenlösung 15 Minuten ein Ozonstrom geleitet. Hierbei wurde durch Redoxreaktionen oder thermische Zersetzung der Salpetersäure entstandenes NO_2 in der Lösung zerstört:



Das entstandene N_2O_5 kann wieder Salpetersäure bilden, wodurch die Ausgangsbedingungen für einen anschließenden Autoklavenzyklus wieder hergestellt sind. Bei der Ozonbehandlung der Lösungen blieb unter dieser Bedingung die Oxidationsstufenverteilung unverändert, jedoch waren geringfügige Konzentrationsänderungen beim Transferieren der Lö-

sungen durch Nachspülen unvermeidlich.

Anschließend wurden die Lösungen wieder im Autoklaven für weitere 6h erhitzt. Durch die daran anschließende Pu-Analysen wurden eventuelle Veränderungen in der Oxidationsstufenverteilung der Lösungen untersucht. Im Falle gravierender Veränderungen wurde nach erneuter Ozonisation ein weiterer Autoklavenzyklus angeschlossen.

Beide Versuchsreihen bei 170°C und 230°C konnten zeigen, daß sich nach mehreren Autoklaven-Zyklen ein Pu(VI)-Anteil zwischen 35 und 65% einstellt, unabhängig davon, ob von Pu(IV)- oder Pu(VI)-Lösungen ausgegangen worden war. Bei den 230°C-Versuchen war eine etwas raschere Veränderung der Pu-Oxidationsstufen festzustellen.

Bei den Vorgängen im Autoklaven dürfte es sich also um gegenläufige Redox-Reaktionen handeln, die schließlich zu Gleichgewichtszuständen führen.

Für die Pu(VI)-Bildung ist die oxidierende Wirkung der Salpetersäure verantwortlich, die gezielt bei der Präparation von Pu(VI) in Nitratschmelzen verwendet wird (Kap. 2.10.2).



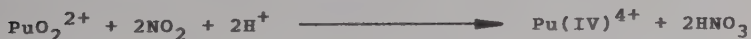
Das bei der Reaktion gebildete NO₂ verbleibt jedoch im geschlossenen System (Autoklav) und kann teilweise unter Salpetersäurebildung zurückreagieren.



Mit dem im Autoklaven befindlichen Sauerstoffanteil ist schließlich wieder Bildung von NO₂ möglich:

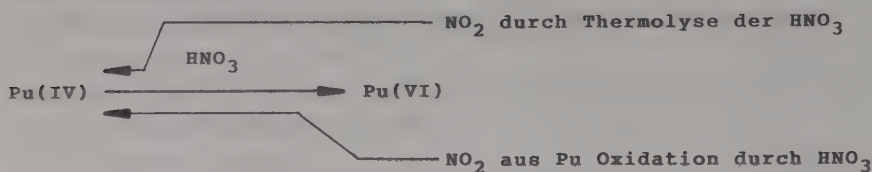


NO₂ wirkt jedoch unter den herrschenden Bedingungen reduzierend auf Pu(VI) und führt zur Rückreaktion:



Durch Thermolyse der Salpetersäure an den überhitzten Autoklaven-Wänden entsteht weiteres NO_2 , welches zusätzlich die Pu(IV) -Bildung begünstigt. Dies ist im Einklang mit den Versuchsergebnissen, bei denen sowohl bei langen Aufschlußzeiten (18h) sowie bei erhöhter Lösetemperatur (250°C) deutlich geringere Pu(VI) -Anteile in den entstandenen Lösungen festgestellt werden konnten (Kap. 4.7).

Vereinfacht lassen sich die Redox-Einflüsse auf reine Pu -Lösungen im Autoklaven folgendermaßen darstellen:



Eine eventuelle Verknüpfung dieser Prozesse mit der eigentlichen Löse-reaktion des PuO_2 in HNO_3 konnte durch die durchgeführten Untersuchungen nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die nachfolgende Abbildung 28 zeigt den Verlauf der Oxidationsstufen-verteilung während der einzelnen Autoklavenzyklen von 6h.

Pu-REDOXVERHALTEN IM AUTOKLAVEN

Pu(VI)-ANTEIL (%)

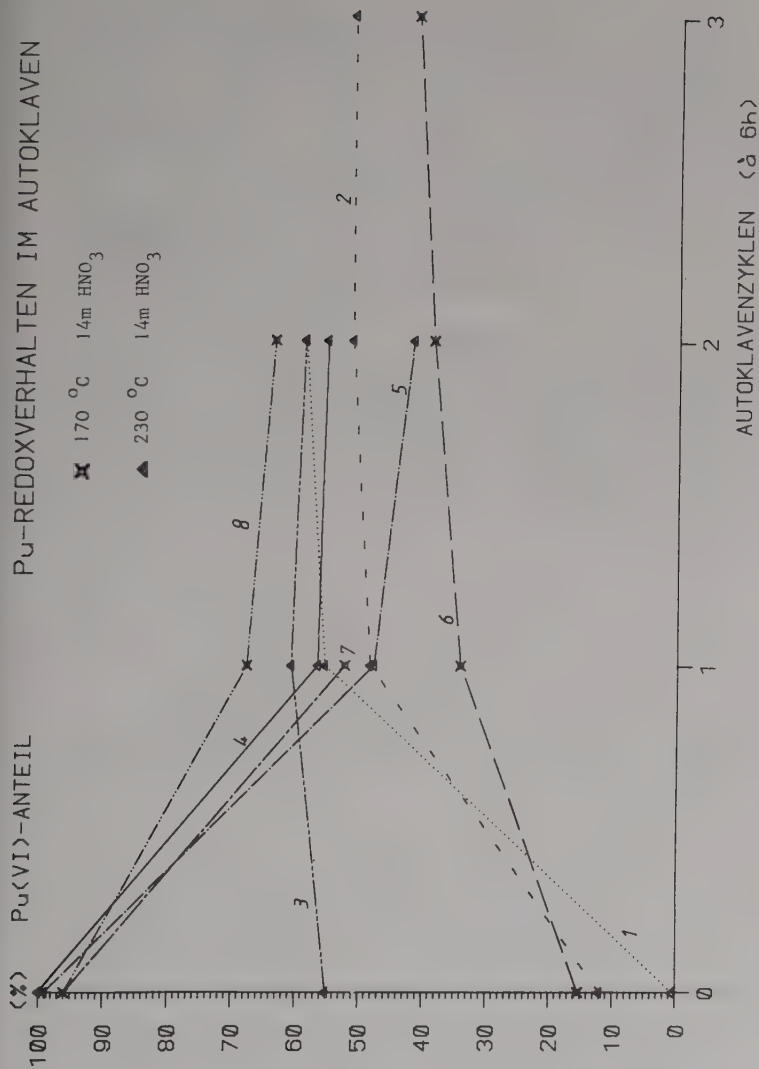


Abb. 28

4.10.3 Einfluß von Fluorid-Spuren auf den Drucklöseprozeß

Bei der Betriebstemperatur von 230°C greift die konzentrierte Salpetersäure die Oberfläche der Teflon-Auskleidung geringfügig an und setzt Spuren von Fluorid frei.

Da Fluorid die Löslichkeit von PuO_2 sowie von ThO_2 , je nach Konzentration, erheblich begünstigen kann, war es nötig, die im Teflon-Autoklaven erhaltenen Ergebnisse diesbezüglich abzusichern.

Somit sollte ein möglicher Einfluß dieser aus dem Autoklavenmaterial freigesetzten Fluorid-Mengen auf das Löseergebnis experimentell bestimmt werden.

Durch gezielte Versuche konnte einerseits die pro Löseversuch freigesetzte Fluorid-Menge, sowie deren Einfluß auf den Löseprozeß ermittelt werden. Die gewonnenen Daten wurden mit Rückfluß-Versuchen bei Normaldruck sowie Drucklöse-Versuchen, die in Abwesenheit von Teflon-Teilen durchgeführt wurden, verglichen.

Drei-Phasen-Versuch

Dieser Versuch wurde in drei hintereinanderfolgenden Phasen geführt:

Phase 1: Freisetzung von Fluorid aus der Teflon-Auskleidung durch Einwirkung von konz. Salpetersäure unter Autoklaven-Betriebsbedingungen (230°C , 20 bar, 6h).

Durchführung: Eine gereinigte, bereits mehrmals in Gebrauch gewesene Teflon-Hülse (150ml) wurde mit 25ml 14m HNO_3 beschickt. Nach dem Verschießen und Aufheizen auf 230°C wurde diese Temperatur 6h lang konstant gehalten und mittels Teflonmagnetrührer gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 5ml des Autoklaven-Inhalts entnommen und der Fa. ALKEM GmbH zur Fluorid-Analyse übergeben. Hierbei konnte ein Fluorid-Gehalt von 72ppm ermittelt werden. Dies entspricht einer Absolut-Menge von ca. 1,4mg Fluorid in 20ml Lösesäure.

Phase 2: Rückfluß-Löseversuch bei Normaldruck in 14m Salpetersäure in Gegenwart von 72ppm Fluorid.

Durchführung: Die Teflon-Hülse mit der Fluorid-kontaminierten HNO_3 aus Phase 1 (20ml 14m HNO_3 , 72ppm Fluorid) wurde im beheizbaren Edelstahl-Außenmantel des Autoklaven belassen und mit 2.500g PuO_2 (ALKEM) beschickt. Der Autoklavenkopf wurde durch einen wassergekühlten Rückfluß-kühler ersetzt, der mit einem Normschliff-Übergangsstück an die Teflon-hülse angepaßt wurde. Nach dem Aufheizen auf Rückfluß-Temperatur (118°C) wurde der Ansatz für 6h am Rückfluß gehalten und mit Magnetrührer gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 0.4ml als Probe entnommen und analysiert.

Ergebnis: 221mg Pu in Lösung = 10.2% gelöst

Pu(VI)-Gehalt 12%

Phase 3: Fortführung des Löseversuches unter Druck bei 230°C .

Durchführung: Der Autoklav wurde mit dem Inhalt aus Phase 2 verschlossen und auf 230°C aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Betriebstemperatur wurde diese Temperatur während 6h unter Rühren gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der gesamte Ansatz aufgearbeitet und analysiert.

Ergebnis: 1.432g Pu in Lösung = 66% in Phase 2+3 gelöst

Pu(VI)-Gehalt 36%

Pu nur in Phase 3 (Autoklav) gelöst = 1.211g = 55.6%

Rückstand als PuO_2 = 0.788g

Das Flußdiagramm dieses Versuches ist aus der Abb. 29 ersichtlich.

FLUSSDIAGRAMM DES 3-PHASEN VERSUCHS

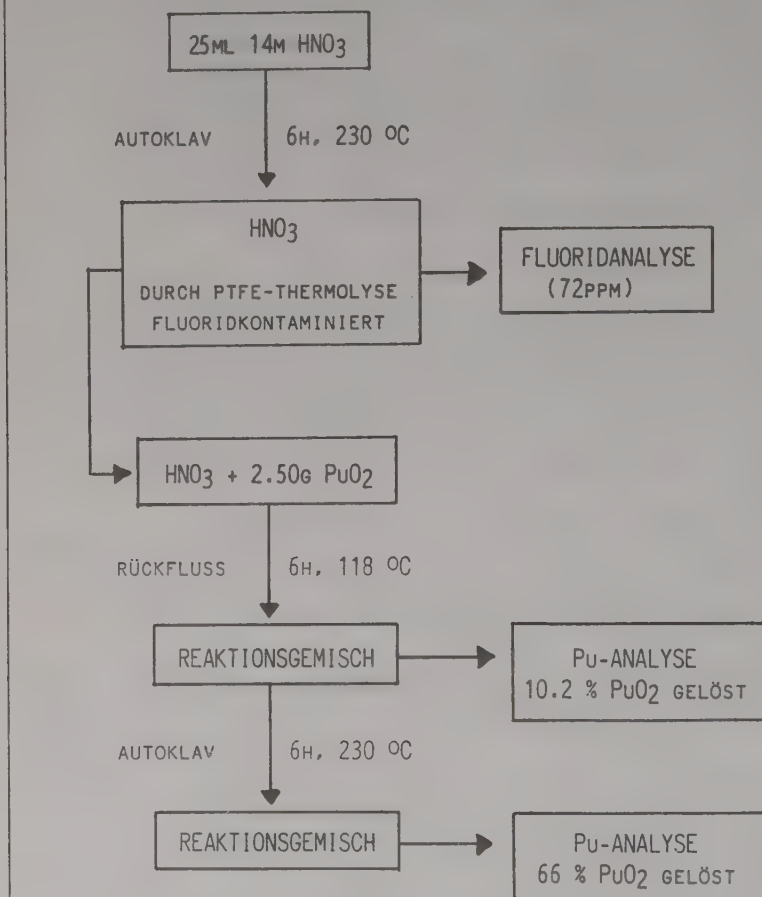


Abb. 29: Flußdiagramm des Drei-Phasen-Versuchs

Löseversuch am Rückfluß unter Normaldruck

Zum Vergleich der Versuchsphase 2 (Rückfluß) mit einem Rückflußversuch bei gleicher Oxidbeladung aber vollständigem Fluoridausschluß wurde nachfolgender Versuch bei 118°C angesetzt.

Durchführung: 2.502g PuO_2 (ALKEM) wurden in einem Glaskolben mit Rückflußkühler in 20ml 14m HNO_3 suspendiert und mittels eines glasüberzogenen Magnetrührers gerührt. Der Ansatz wurde für 6h am Rückfluß gehalten und nach dem Abkühlen aufgearbeitet.

Ergebnis: 210mg Pu in Lösung = 9,6% gelöst

Pu(VI)-Gehalt 9%

Rückstand als PuO_2 = 2.246g

Glasampullen-Versuch

Um die Gegenwart von Teflon beim Drucklösen auszuschließen, wurde wieder eine spezielle Glasampulle mit eigens angefertigtem, glasüberzogenem Magnetrührer hergestellt.

Durchführung: Die Ampulle wurde mit 2.504g PuO_2 (ALKEM) und 20ml 14m HNO_3 beschickt. Nach dem Abschmelzen wurde die Ampulle in den Teflon-Autoklaven eingeführt und ca. 20ml HNO_3 zum Druckausgleich zugegeben. Bei der Annahme, daß der umgebende Autoklavendruck und der Glasampullen-Innendruck von vergleichbarer Größe sind, ergibt sich nur eine geringfügige Druckbelastung für die Ampulle. Nach dem Aufheizen auf 230°C wurde für 6h die Temperatur unter Rühren konstant gehalten. Nach dem Abkühlen wurde der Autoklav geöffnet, die unversehrte Ampulle vorsichtig geöffnet und deren Inhalt in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ergebnis: 1.550g Pu in Lösung = 71% gelöst

Pu(VI)-Gehalt 13%

Rückstand als PuO_2 = 0.658g

Diskussion der Ergebnisse

Die Versuche konnten zeigen, daß geringe Mengen Fluorid, welche durch den Angriff heißer, konzentrierter Salpetersäure aus dem Teflon entstehen, sowohl unter Rückflußbedingungen als auch beim Drucklöseprozeß keinen positiven Einfluß auf das Löseergebnis ausüben. (Vergl. Phase 2 des Dreiphasen-Versuches mit dem Rückflußversuch bzw. Phase 3 mit dem Glasampullenversuch und dem Standard-Drucklöseversuch.) Der wesentlich verbesserte Löseeffekt der Salpetersäure beim Drucklöseprozeß läßt sich also auf die Temperaturerhöhung der Lösesäure und nicht auf freigesetzte Fluorid-Spuren zurückführen. Aus früheren Rückfluß-Löseversuchen ging hervor, daß für eine fluorid-unterstützte Verbesserung der Plutoniumdioxid-Löslichkeit wesentlich höhere Fluorid-Konzentrationen erforderlich sind. Eventuell kann dieser Löseeffekt erst ab einer gewissen Fluorid-Schwellenkonzentration einsetzen.

Die Tabelle 10 gibt nochmals eine Übersicht der Ergebnisse:

Tab. 10: Einfluß von Fluoridspuren auf den Drucklöseprozeß

Eingesetztes PuO_2 bei allen Versuchen 2.50g, 20ml 14m HNO_3						
Bezeichnung	Zeit,Temp.		Pu gelöst		Pu(VI)	Löserückstand
	(h)	(C)	(g)	(%)	(%)	(g)
Rückfluß	6	118	0.210	9.6	9	2.246
3-Phasen Versuch Phase 2	6	118	0.221	10.2	12	nicht analysiert
3-Phasen Versuch Phase 3	6	230	1.432	66	36	0.788
Glasamp.- Versuch	6	230	1.550	71	13	0.658
Standard Drucklöse- Versuch	6	230	1.440	66	18	0.815

4.11 Erprobung anderer salpetersäure-verwandter Lösemedien

Zur Optimierung des Drucklöseverfahrens wurde nach salpetersäure-ähnlichen Lösemedien gesucht. Hierfür kamen aus Sicherheitsgründen keine Substanzen in Frage, die bei erhöhter Temperatur instabil sind und zu

explosionsartiger Zersetzung neigen (NH_4NO_3 , N_2O_5). Das eingesetzte Lösemedium sollte ferner im Autoklaven einen definierten Dampfdruck entwickeln und möglichst während der Lösereaktion keine gasförmigen Reaktionsprodukte bilden.

Als aussichtsreichstes Medium wurde flüssiges N_2O_4 ausgewählt, das als Nitrosyl-nitrat NO^+NO_3^- aufgefaßt werden kann.

N_2O_4 liegt bei Temperaturen unterhalb 150°C im Gemisch mit NO_2 vor. Oberhalb von 150°C liegt quantitativ NO_2 vor, welches sich bei weiterer Temperaturerhöhung in NO und Sauerstoff zersetzt (78). Somit muß bei einer Betriebstemperatur des Autoklaven von etwa 100°C nur mit dem Dampfdruck von NO_2 gerechnet werden. Bei dieser Temperatur stellt sich wiederum ein Autoklaveninnendruck von etwa 20 bar ein. Aus Sicherheitsgründen wurde deshalb keine weitere Temperaturerhöhung vorgenommen.

N_2O_4 bildet mit einer Reihe von Schwermetalloxiden unter erhöhtem Druck die entsprechenden Nitrate (79). Bei Einwirkung von N_2O_4 bei etwa 100°C bildet sich aus UO_3 sowie aus UO_2 der Nitrato-Komplex $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$. Dieser Komplex ist in Wasser sehr gut löslich unter Bildung einer Uranylnitrat-Lösung und Freisetzung von NO_2 (80).

Durch Einwirkung von reinem trockenem N_2O_4 sowie von $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen im Autoklaven auf PuO_2 sollten analoge Aufschlußreaktionen getestet werden.

4.11.1 Gewinnung des flüssigen N_2O_4

Für die Versuche wurde N_2O_4 aus einer kleinen Stahlflasche (Merck) in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren. Für den Löseversuch in reinem N_2O_4 wurde zur Trocknung der Falle ein Trockenturm mit P_4O_{10} (Siccapent, Merck) vorgeschaltet. Nach dem Ausfrieren einer genügend großen Menge N_2O_4 (farbloser Festkörper) wurde die Falle durch Eintauchen in Eiswasser aufgetaut, wobei das N_2O_4 zu einer schwach gelbbraunen Flüssigkeit schmolz. In diesem Zustand ließ sich das N_2O_4 gefahrlos im geschlossenen Gefäß (NS-Stopfen mit Federn gesichert) innerhalb eines eisgekühlten Dewars unter dem Abzug längere Zeit aufbewahren. Bei Bedarf wurden die benötigten Mengen in kleine Polyethylen-Fläschchen umgefüllt und rasch in die Autoklaven-Glovebox eingeschleust. Sofort im Anschluß wurde der Autoklav mit dem betreffenden

Lösegemisch beschickt und verschlossen.

4.11.2 PuO_2 -Drucklöseversuch in reinem N_2O_4

Für den Versuch wurden 0.502g PuO_2 (ALKEM) eingewogen und 20ml trockenes N_2O_4 zugegeben. Anschließend wurde der Autoklav sofort verschlossen und auf 102°C aufgeheizt. Dann wurde diese Temperatur für 5h und 40 Minuten konstant gehalten. Während der gesamten Reaktionszeit wurde wie üblich mit einem Magnetrührfisch gerührt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde der Ansatz abweichend vom üblichen Schema aufgearbeitet: Die Löserückstand-/ N_2O_4 -Suspension wurde abzentrifugiert und der Rückstand 1x in 14m HNO_3 aufgenommen und digeriert. Nach dem Zentrifugieren wurde der abzentrifugierte Rückstand schließlich mit Wasser gewaschen, um ein eventuell wasserlösliches Reaktionsprodukt in Lösung zu bringen. Nach dem Zentrifugieren wurde diese farblose Waschlösung mit der vorher angefallenen, salpetersauren Waschlösung sowie mit dem abzentrifugierten, flüssigen N_2O_4 vereinigt, so daß nach Reaktion des N_2O_4 mit der wäßrigen Phase eine stark salpetersaure Lösung entstand. In diesem Medium konnte spektralphotometrisch eine geringe Menge Pu(IV) nachgewiesen werden. Nach dem Trocknen des Rückstandes unter einer IR-Lampe konnten 480mg PuO_2 zurückerhalten werden. Somit errechnete sich eine PuO_2 -Löslichkeit von etwa 4.5% unter diesen Reaktionsbedingungen.

4.11.3 Drucklöseversuche in $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen

Es wurden hierfür 2 Versuche mit unterschiedlichen $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ -Verhältnis angesetzt. In einem Experiment wurden 0.470g PuO_2 mit 20ml flüssigem N_2O_4 und zusätzlichen 2ml 14m HNO_3 für 6h unter Rühren zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur betrug wiederum $100\text{--}102^\circ\text{C}$. Beim Aufarbeiten zeigte sich eine dunkelgrüne Suspension, deren Färbung jedoch durch N_2O_3 -Bildung hervorgerufen wurde. Nach dem Abzentrifugieren war beim Zentrifugat keine Phasentrennung zwischen HNO_3 und N_2O_4 zu beobachten. Der Rückstand wurde wie im vorigen Versuch weiterbehandelt und schließlich getrocknet. Aus der Auswaage des Rückstandes von 0.445g (entspricht 94,7% Rückstand) errechnet sich eine Löslichkeit des PuO_2 unter diesen Bedingungen von 5,3%. Alle bei der Aufarbeitung angefallenen

nen Lösungen wurden wieder vereinigt und mittels Spektralphotometrie wurde eine geringe Menge Pu(IV) nachgewiesen.

Beim anderen Drucklöseexperiment wurden 2,501g PuO_2 (ALKEM) eingesetzt und 20ml 14m HNO_3 zugegeben. Ferner wurden 2ml flüssiges N_2O_4 einpipetiert. Diese geringe Menge erlaubte die Anwendung der sonst üblichen Temperatur von 230°C , da sich auch im ungünstigsten Fall (Druckerhöhung durch Verdampfen der gesamten 2ml N_2O_4) kein wesentlich höherer Druck im Autoklaven einstellen konnte als bei der Verwendung von 14m HNO_3 allein. Der Versuch wurde wieder für 6h Lösedauer angesetzt, wobei während der gesamten Zeit gerührt wurde.

Bei der Aufarbeitung des Ansatzes zeigte sich wieder eine tiefgrüne Suspension, woraus nach dem Zentrifugieren eine homogene, dunkelgrüne Lösung entstand. Der abzentrifugierte Rückstand wurde 2mal mit 14m HNO_3 gewaschen und unter der IR-Lampe getrocknet. Es wurden 0,8448g PuO_2 erhalten, was einem Rückstand von ca. 43,8% entspricht. Die vereinigten und mit HNO_3 auf 50ml aufgefüllten Lösungen wurden coulometrisch analysiert, wobei 64,8% Pu in Lösung gefunden wurden. Die Gesamtmenge lag quantitativ als Pu(IV) vor.

Somit wurde deutlich, daß N_2O_4 bzw. $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$ -Gemische mit N_2O_4 als Hauptbestandteil zumindest bei Temperaturen um 100°C und darunter ungeeignete Aufschlußreagentien für PuO_2 darstellen. Der Versuch mit 14m HNO_3 unter Zusatz von 2ml N_2O_4 zeigte, daß dieser Zusatz den Löseerfolg nicht beeinflusst. Da aber das in Lösung gegangene Pu unter dieser Bedingung quantitativ in der vierwertigen Stufe erhalten wird, kann diese Reaktion zur Präparation von reinen Pu(IV)-Lösungen herangezogen werden.

4.12 Mehrzyklen-Versuch mit Rückgewinnung der Lösesäure

Nach den bisher gewonnenen Ergebnissen kann das verwendete ALKEM- PuO_2 , welches prinzipiell quantitativ unter Drucklösebedingungen löslich ist, bei hoher PuO_2 -Beladung nur mehr zum Teil in Lösung gebracht werden. Als Grund hierfür kann der in Kapitel 4.8 beschriebene Einfluß von bereits gelöstem Pu auf den Lösevorgang angeführt werden. Da auch bei einer Beladung von 5g $\text{PuO}_2/20\text{ml}$ 14m HNO_3 die Lösesäure noch immer in der etwa vierfachen stöchiometrisch zum Lösen erforderlichen Menge vor-

liegt, sollte der Löseprozeß nach Entfernung des bereits gelösten Plutoniums weiter fortschreiten können.

Diese Vermutung wurde durch folgendes Experiment, welches sich wieder in mehrere Lösezyklen gliederte, untersucht:

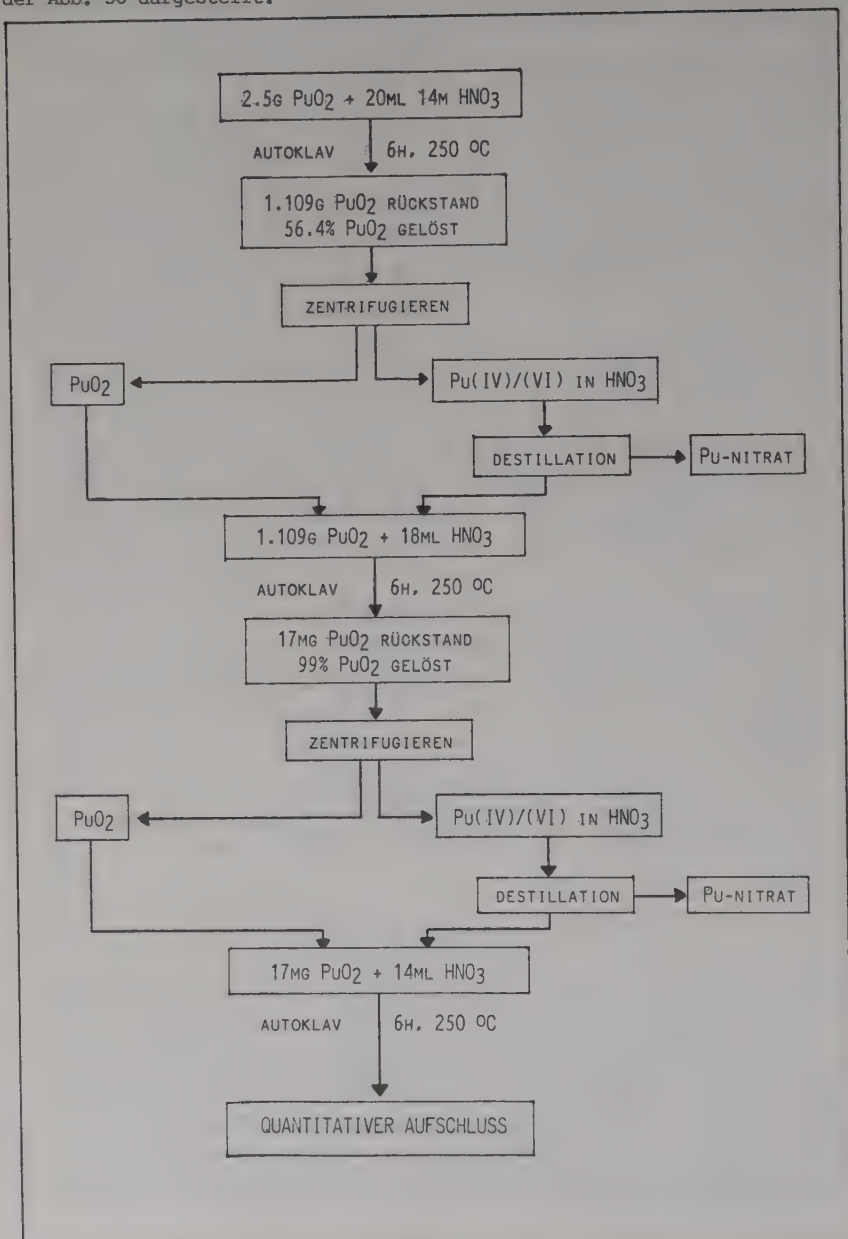
Ausgehend von einem Versuch mit 2,5g PuO_2 und 20ml 14m HNO_3 (6h, 250°C) wurde bei der Aufarbeitung der Löserückstand abzentrifugiert und mehrfach mit HNO_3 gewaschen. Diese Waschlösungen wurden verworfen und der Rückstand zur Bestimmung der Pu-Löslichkeit im ersten Versuchszyklus unter der IR-Lampe getrocknet und ausgewogen. Aus der Menge des Rückstandes (1,109g) errechnete sich eine Pu-Löslichkeit von etwa 56%.

Von der abzentrifugierten, Pu-haltigen Lösesäure wurde eine kleine Probe entnommen und für eine coulometrische Pu-Bestimmung verwendet. (Das Analyseergebnis von 56,4% Pu in Lösung, Pu(VI) Gehalt 26,6% deckte sich gut mit der aus der Rückstandsmenge errechneten Löslichkeit, unter Zugrundelegung von 19ml Autoklaveninhalt.) Die fehlende Menge Lösesäure ging als Kondensat beim Öffnen des Deckels verloren (ca. 1ml).

Die Pu-beladene Lösesäure wurde nun nahezu quantitativ in einen Destillationskolben dekantiert, wobei nicht mit zusätzlicher HNO_3 nachgespült wurde. Anschließend wurde die Säure weitgehend vom gelösten Plutonium abdestilliert und das klare Destillat (ca. 18ml) zusammen mit dem getrockneten PuO_2 -Rückstand dem folgenden Autoklavenzyklus unterworfen: Nach wiederum 6h Reaktionszeit bei 250°C wurde analog dem 1. Lösezyklus aufgearbeitet: Der noch verbliebene Rückstand wurde abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet. Die Auswaage betrug nur mehr 17mg. Somit waren nahezu 99% des im zweiten Lösezyklus eingesetzten Materials aufgeschlossen worden. Von der abzentrifugierten Lösung wurden 100 Mikroliter für eine coulometrische Analyse verwendet. Bei einem Gesamtvolumen von 15ml errechnete sich eine Löslichkeit im 2. Lösezyklus von 99%. Der Pu(VI)-Anteil des gelösten Pu betrug 16,3%. Die restliche Lösung wurde wieder vom gelösten Pu abdestilliert und das erhaltene Destillat zusammen mit den 17mg PuO_2 -Rückstand einem dritten Lösezyklus zugeführt. Nach erneuten 6h Aufschlußdauer bei 250°C war nach der Aufarbeitung kein Rückstand mehr vorhanden. Somit konnte das Ausgangsoxid innerhalb von 3 Lösezyklen durch Rückgewinnung der im ersten Zyklus eingesetzten Lösesäure quantitativ aufgeschlossen werden.

Die genaue Versuchsführung ist nochmals im nachfolgenden Flußdiagramm

der Abb. 30 dargestellt.



Dieses "diskontinuierliche" Verfahren zum "Regenerieren" der Lösesäure entspricht in seiner kontinuierlichen Weiterentwicklung letztlich dem Soxhlet-Prinzip.

Zur Verbesserung des Drucklöseverfahrens mit dem Ziel des quantitativen Aufschlusses des PuO_2 bei sehr großer Beladung wurden daher Methoden entwickelt, das Soxhlet-Verfahren beim Drucklösen einzusetzen.

Hierfür sollte das zu lösende PuO_2 in eine Art Extraktionshülse über der Lösesäure positioniert werden. Aus diesem Säurereservoir destilliert ständig HNO_3 -Dampf ab, der an einer schwach gekühlten Stelle am Autoklavendeckel kondensiert und als heiße Lösesäure in den PuO_2 -Behälter tropft. Die mit gelösten Pu-Ionen beladene Säure gelangt schließlich wieder in den Säure-Pool, wo sich das gelöste Plutonium schließlich hochkonzentriert anreichert. Dadurch werden hohe Pu-Konzentrationen, die den weiteren Lösevorgang erschweren, am zu lösenden Oxid vermieden.

5. Aufschluß von PuO_2 durch Druckextraktion

Zur Realisierung des Extraktionsprinzips beim Drucklösen von PuO_2 im Autoklaven mußte zunächst eine Behelfskonstruktion durch Modifikation des vorhandenen Teflon-Autoklaven entwickelt werden. An diesem Modell sollte der Erfolg des Verfahrens getestet werden und erste Erfahrungen mit diesem Löseprinzip für die eventuelle Neukonstruktion eines Extraktions-Autoklaven gesammelt werden.

5.1 Behelfskonstruktionen am Teflon-Autoklaven

Beim Öffnen des Autoklaven nach den Löseversuchen war stets eine geringe Menge HNO_3 am Autoklavendeckel zu beobachten. Es war daher anzunehmen, daß der Autoklavendeckel an seiner Innenseite die kälteste Stelle des Autoklaveninnenraumes bildete, an der zumindest beim Abkühlen des Autoklaven heißer Salpetersäuredampf auskondensieren konnte. Es lag daher nahe, durch zusätzliche Kühlung des Deckels von außen diesen Kondensationsprozeß zu unterstützen, das sich bildende Kondensat in geeigneter Weise zu sammeln und über das PuO_2 zu leiten.

Um das Oxid über der Säure zu positionieren, mußte einerseits eine geeignete Extraktionshülse verwendet werden, die das PuO_2 quantitativ zurückhält, jedoch für HNO_3 permeabel ist, zusätzlich war eine geeignete Trägerkonstruktion für das Extraktionsgefäß einzubauen.

Da sich die gesamte Autoklavenkonstruktion bereits im aktiven Bereich befand, war es erforderlich, die geplanten Veränderungen mit einfachsten Mitteln zu realisieren und zu installieren. Ein Hauptproblem bildete dabei der teflummantelte Thermofühler, der zwangsläufig in die Gesamtkonstruktion einbezogen werden mußte.

5.1.1 Konstruktion mit Teflon-Extraktionshülse

In einer ersten Konzeption wurde für die am Deckel kondensierende Salpetersäure eine PTFE-Manschette NS 34/35 mit Halterand(1) verwendet, durch die die HNO_3 von der Autoklavenwandung in das Extraktionsgefäß geleitet wurde. Dazu wurde der Halterand der Manschette geringfügig abgedreht, bis ein paßgenauer Sitz in der 150ml Teflon-Autoklaven-Hülse

erreicht war. Für den Durchlaß des aufsteigenden HNO_3 -Dampfes wurden zwei zusätzliche Öffnungen(2) angebracht. Als Extraktionshülse wurde eine PTFE-Extraktionshülse(3) (BERGHOF, Durchmesser 33mm) verwendet, die etwas eingekürzt wurde und auf das untere Ende der Teflon-Manschette gesteckt wurde. Zur Positionssicherung der gesamten Anordnung wurde auf dem Boden des Autoklaven-Innenraums ein Dreifuß(4) aus 3mm Glasstäben eingesetzt. Nachfolgende Abbildung 31 verdeutlicht die beschriebene Konstruktion.

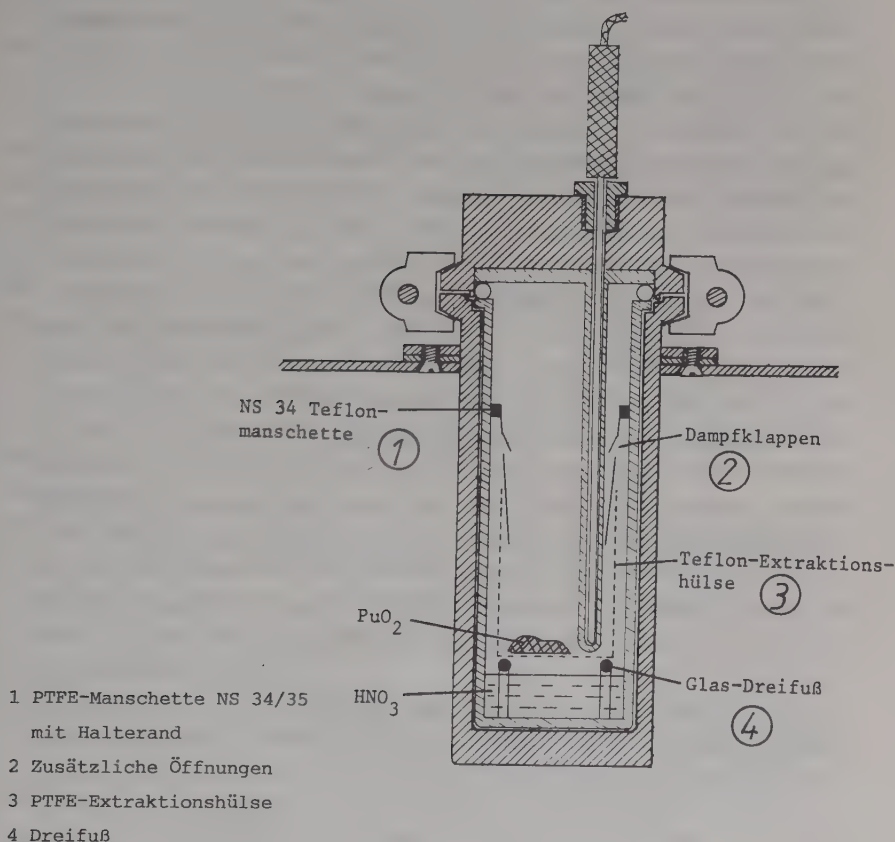


Abb. 31: Autoklav mit PTFE-Extraktionshülse

Zur Erprobung der Konstruktion wurden in die 150ml Teflonhülse des Autoklaven 10ml 14M HNO_3 pipettiert sowie ein Magnetrührfisch und der Glasdreifuß eingeführt. Anschließend wurde die Teflon-Extraktionshülse mit 1,716g PuO_2 aus Löserückständen beschickt und auf den Dreifuß gestellt. Schließlich wurde die Teflon-Manschette über der Extraktionshülse angebracht und der Autoklav verschlossen. Nach dem Aufheizen auf 230°C wurde der Autoklavenkopf im Innern der Glovebox durch Überleiten eines Preßluftstromes gekühlt. Dadurch konnte im Autoklaven-Innenraum schließlich ein Temperaturabfall bis auf ca. 200°C festgestellt werden. Durch Erhöhen der Heizleistung und Reduzieren des Luftstromes konnte wieder eine Innentemperatur von etwa 230°C erreicht werden. Nach 6h Lösedauer wurden Kühlung und Heizung abgestellt.

Beim Öffnen des Autoklaven nach dem Abkühlen konnte sofort festgestellt werden, daß sich die gesamte Lösesäure in der Extraktionshülse befand, und das darin befindliche PuO_2 teilweise gelöst worden war. Somit hatte offensichtlich ein Kondensationsvorgang durch die Kühlung stattgefunden, wobei das gebildete Kondensat tatsächlich in die Extraktionshülse geleitet worden war. Allerdings erwies sich das nach einem speziellen Verfahren hergestellte, zwar poröse, jedoch naturgemäß hydrophobe PTFE der Extraktionshülse nicht genügend permeabel für hydrophile Flüssigkeiten wie z.B. HNO_3 . Bereits bei vorangegangenen Durchflußtests der Extraktionshülse mit diversen Flüssigkeiten war aufgefallen, daß z.B. Aceton und vor allem Trichlorethen (Tri) das Material leicht passieren konnten, während H_2O und HNO_3 nur sehr langsam durchflossen. Die Durchtrittsgeschwindigkeit war offensichtlich zu gering und wurde wahrscheinlich durch die sich bildende Pu-Lösung weiter vermindert, so daß die Hülse während des Versuchs vollständig undurchlässig geworden war. Trotz des gescheiterten Extraktionsprinzips wurde der Versuch ausgewertet:

Der PuO_2 -Rückstand betrug 0.774g. Aus der entstandenen Lösung konnten coulometrisch ca. 51.8% Pu in Lösung ermittelt werden; der Pu(VI) Anteil betrug 16.3%.

5.1.2 Konstruktion mit Glasfaser-Extraktionseinsatz

Da sich die Teflon-Extraktionshülse in der vorbeschriebenen Art als ungeeignet erwiesen hatte, mußte nach Alternativen für das Extraktionsgefäß gesucht werden. Der Einsatz eines Glasfiltertiegels erwies sich grundsätzlich als ungeeignet, da eine Fritte D3 eingesetzt werden müßte, um das relativ feinpulvrige PuO_2 zurückzuhalten. Diese engporige Fritte wird jedoch durch das schlammartig sich absetzende Oxid mit der Zeit verstopft, so daß sich wieder die auftropfende HNO_3 anstaut. Zur Vermeidung dieses Problems wurde daher im folgenden mit einem relativ weitporigen Glasfiltertiegel gearbeitet (Durchmesser 35mm, Fritte D2), der zusätzlich mit einem Glasfaserfilter (Fa. Schleicher & Schüll) ausgelegt wurde. Dieses Filter ist engporig genug, das PuO_2 zurückzuhalten, gewährleistet jedoch auch nach Ausbildung eines dichten Oxidschlammes am Boden über die Seiten genügend Durchlaß für die Lösesäure. Dieser Extraktionseinsatz wurde anstelle der Teflon-Extraktionshülse eingesetzt.

Für einen ersten Test der Anordnung standen zunächst nur 0,533g PuO_2 zur Verfügung, welches in das Glasfaserfilter eingewogen wurde.

Es wurden 12ml 14m HNO_3 in der Autoklavenhülse vorgelegt und die Extraktionsvorrichtung analog dem vorherigen Experiment eingesetzt. Der Autoklav wurde, wie zuvor beschrieben, auf 230°C aufgeheizt und anschließend die Luftkühlung für eine Versuchsdauer von 3h 15Minuten angeschaltet.

Die Aufarbeitung des Versuchs zeigte, daß das eingesetzte Oxid vollständig gelöst war. Das Extraktionsgefäß enthielt keine PuO_2 -Rückstände und Lösesäure mehr; das Glasfaserfilter war stark gequollen, wies jedoch keine Leckagen auf. Am Autoklavenboden hatte sich eine klare, grüne Pu-Lösung angesammelt.

Für einen weiteren Versuch mit dieser Anordnung wurden nun 2,503g PuO_2 aus Löserückständen eingesetzt. Dieser Versuch mit höherer Oxidbeladung wurde in analoger Weise wie das vorherige Experiment angesetzt (12ml 14m HNO_3 , 230°C), jedoch wurde diesmal die Lösedauer wieder auf den Standardwert von 6h erhöht. Nach dem Öffnen des Autoklaven war wiederum kein Oxid mehr im Extraktionstiegel vorhanden und die Glasfasereinlage war unversehrt. Somit konnte abermals von einem 100%igen Aufschluß des

Oxids ausgegangen werden. Jedoch waren an der Teflonhülse in Höhe des Extraktionstiegels sowie am Glastiegel selbst grünliche Ablagerungen zu beobachten. In der entstandenen dunkelgrünen Pu-Lösung fand sich ebenfalls eine geringe Menge grünen Schlammes sowie einige schwärzliche Krümel.

Nach dem Abtrennen des Rückstandes konnten 148mg grüner Schlamm erhalten werden. Die Analyse der Lösung ergab 93,4% PuO_2 in Lösung. Das entspricht dem doppelten Wert der Löslichkeit eines Autoklavenversuches bei gleicher Beladung, jedoch ohne Extraktionsvorrichtung.

Die röntgenographische Analyse des olivgrünen Rückstandes wies diesen als PuO_2 aus. Die lockere, feinkörnige Struktur sowie die grüne Färbung legten jedoch die Vermutung nahe, daß es sich hierbei nicht um ungelöstes Ausgangsoxid handeln konnte (ALKEM PuO_2 : beigebraun, sehr feines Pulver), sondern vielmehr um Oxid, welches durch teilweise Thermolyse der hochkonzentrierten Pu-Lösung an den heißen Autoklavenwänden sekundär entstanden war und in diesem Medium nicht mehr löslich war.

Ein nachfolgender Versuch mit gleicher Anordnung und gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch mit 2,5025g ALKEM PuO_2 zeigte ein analoges Bild: Ein gewisser Teil des in Lösung befindlichen Plutoniums wurde wiederum unter Bildung des grünlichen Oxids thermolysiert. Im Extraktionsgefäß verblieb ein geringer bräunlicher Rückstand (ca. 20mg) noch ungelöstes Ausgangsoxids. Nach Aufarbeitung konnten 253mg grünliches Oxid erhalten werden. Der in Lösung gegangene Pu-Anteil betrug 84%.

Für die Weiterentwicklung der Methode waren daher folgende Kriterien zu beachten:

- Vermeidung von Siedeverzügen, welche zum Hochspritzen der Pu-Lösung und deren Thermolyse an den heißen Wandungen führen konnten;
- Vermeidung von Engstellen zwischen Autoklavenwandung und Extraktionseinsatz sowie Einhaltung von genügend Abstand des Extraktionsgefäßes von der Lösesäure, um wiederum Kontakt mit der Wand infolge von Aufkochen und Schäumen zu vermeiden.

5.1.3 Verbesserte Konstruktion mit Glasfaserfilter

Die im vorigen Abschnitt geforderten Verbesserungen wurden durch nachfolgenden Aufbau realisiert: Als Extraktionsgefäß(1) wurde ein Glasfildertiegel D2 mit 25,5mm Außendurchmesser hergestellt. Unterhalb der Fritte wurde ein etwas dünneres Glasrohr mit eingesägten Schlitzten angeschmolzen, welches eine separate Halterung für das Extraktionsgefäß ersparte. Zur Rückführung des Kondensates wurde ein Teflontrichter bis auf die innere lichte Weite der Autoklavenhülse abgedreht, so daß paßgenauer Sitz erreicht wurde. Als Durchführung für das Thermoelement mußte in dem Trichter zusätzlich eine Bohrung angebracht werden. Durch diese Konstruktion konnte der Abstand des Extraktionsgefäßes vom Boden des Autoklaven vergrößert werden. Auf diese Weise ließ sich auch mehr Lösesäure verwenden, da der Thermofühler neben dem Extraktionsgefäß vorbei geführt werden konnte. Zudem ließen sich Engstellen zwischen Extraktionsgefäß und Autoklavenwand weitgehend vermeiden. Die nachfolgende Abbildung 32 demonstriert die vorgenommenen Verbesserungen.

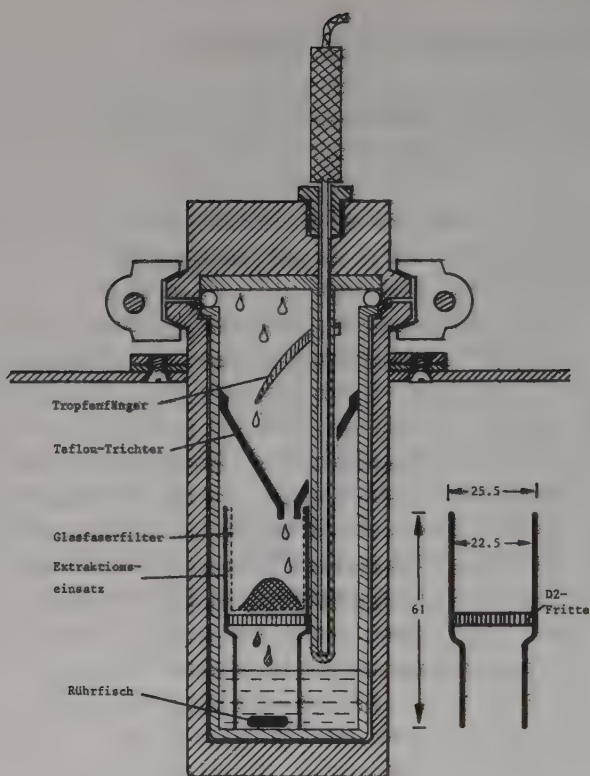


Abb. 32: Verbesserte Konstruktion mit Glasfaserfilter

Für einen Test wurde zunächst wieder nur eine kleine Charge ALKEM-Oxid verwendet; hierfür wurden 1,2085g in das mit einem Glasfaserfilter ausgelegte Extraktionsgefäß eingewogen. In das Autoklavengefäß wurden 20ml 14m HNO_3 einpipettiert. Nach Einsetzen des Auffangtrichters wurde der Deckel vorsichtig aufgesetzt, indem der Thermofühler durch die zusätzliche Bohrung im Trichter gesteckt und am Extraktionsgefäß vorbeigeführt wurde. Nach dem Verschließen wurde auf 230°C aufgeheizt und die Luftkühlung angeschaltet. Die Lösedauer wurde für 3h angesetzt. Beim Aufarbeiten des Versuches verblieb noch eine geringe Menge PuO_2 im Extraktionsgefäß. Offenbar reichte die angesetzte Lösedauer nicht aus, um

die eingesetzte Menge vollständig aufzulösen. Bei der Inspektion der entstandenen Lösung erwies sich diese jedoch als frei von PuO_2 -Rückständen. Die Analyse ergab ein Löseergebnis von 95,3%.

Aufgrund des guten Ergebnisses wurde mit der gleichen Löseanordnung ein Versuch mit einer 2,501g Charge PuO_2 (ALKEM) und 20ml 14M HNO_3 angesetzt. Die Lösedauer betrug 6h bei einer Lösetemperatur von 230°C . Bei der Aufarbeitung des Versuchs konnte nur mehr eine geringe Menge Ausgangsoxid (ca. 10mg) im Extraktionsgefäß festgestellt werden. Die entstandene, dunkelgrüne Pu-Lösung enthielt jedoch ebenfalls eine kleine Ansammlung grünen PuO_2 -Schlammes, dessen Menge nach dem Abzentrifugieren und Waschen zu 32mg bestimmt werden konnte. Mittels coulometrischer Analyse wurden 97,2% Pu in Lösung gefunden. Unter Berücksichtigung des ungelösten Rückstandes im Extraktionsgefäß ergäbe sich damit eine Löslichkeit von ca. 99,5%.

Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, konnte im Laufe der Zeit Salpetersäure hinter die Teflonscheibe am Autoklavenkopf eindringen, da beim Abkühlen des Autoklaven nach Versuchsende auch der Kegelspannverschluß keinen festen Sitz mehr aufwies, und am Deckel kondensierte HNO_3 durch Kapillarwirkung hinter die Teflonschicht gezogen wurde. Bei den jeweils nachfolgenden Versuchen wurde durch diese Säurereste die Thermoelementdurchführung zerstört, was schließlich zum Ausfall der Temperaturanzeige führte. Da aus vielen vorangegangenen Versuchen die erreichte Autoklaveninnentemperatur bei entsprechender Heizleistung bekannt war, erschien es vertretbar, einige Versuche auch ohne direkte Temperaturkontrolle des Innenraumes durchzuführen. Die bisherige Teflonauskleidung des Deckels wurde daher durch eine 3mm starke Teflonscheibe ersetzt. Somit bot sich gleichzeitig die Möglichkeit an, praktisch den gesamten Innenraum für das Extraktionsgefäß zur Verfügung zu haben, da das bisher ungünstig eingebaute, störende Thermoelement entfiel.

Daher konnte das Extraktionsgefäß zentriert in die Autoklavenhülse eingesetzt werden. Hierfür wurde das Extraktionsgefäß neu gestaltet. Ein unten rundgeschmolzenes Glasrohr ($\varnothing 22\text{mm}$) wurde an einen speziellen gläsernen Dreifuß angeschmolzen, in dessen Mitte ein 15mm Magnetrührer frei rotieren konnte. Das Glasgefäß wurde seitlich mit Schlitzen als

Überlauf versehen und eine passende Glasfaserextraktionshülse ($\varnothing 22\text{mm}$, Schleicher und Schüll) eingesetzt. Nachfolgende Abbildung 33 zeigt eine perspektivische Darstellung des Extraktionseinsatzes.

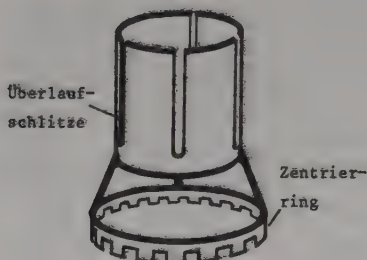


Abb. 33: Extraktionseinsatz aus Glas

Da für einen Test der Apparatur größere Menge PuO_2 aus Löserückständen zur Verfügung standen, sollte zugleich bei diesem Versuch auch die Beladung vergrößert werden. Es wurden 5.791g PuO_2 in die Glasfaser-Extraktionshülse eingewogen, und 25ml 14M HNO_3 in den Autoklaven eingebracht. Die Lösedauer betrug wiederum 6h bei 230°C . Während der gesamten Lösedauer bei Betriebstemperatur wurde mit einem Luftstrom gekühlt. Nach Versuchsende fanden sich nur mehr winzige Spuren (ca. 5mg) als vereinzelte Krümel (evtl. Verunreinigungen) in der Extraktionshülse. Auch in der dunkelgrünen Lösung konnte durch Zentrifugation nur etwa 32mg grüner, oxidischer Festkörper isoliert werden. Durch die Analyse der Lösung konnten 96.7% PuO_2 in Lösung nachgewiesen werden. Die Pu-Konzentration der Original-Autoklavenlösung betrug 253g Pu/l .

Die Ergebnisse demonstrierten, daß das im Extraktor befindliche Oxid zu nahezu 100% aufgeschlossen werden konnte, wobei hochkonzentrierte Pu-Lösungen entstanden. Bei hoher Beladung ist jedoch das Phänomen des "Anbrennens" (Thermolyse) des gelösten Plutoniums an den heißen Autoklavenwänden noch zu beseitigen. Die geringe Festkörperbildung in der Lösung des letzten Versuches bestätigt die eingesetzte Glaskonstruktion ohne Berührungspunkte mit der Autoklavenwand.

Die äußerst zerbrechliche Glaskonstruktion war naturgemäß jedoch nicht

für einen Dauereinsatz geeignet, es wurde deshalb versucht, die Abstandshalter des Extraktionsgefäßes aus dünnen Glas-Stäben durch eine stabilere Konstruktion zu ersetzen. Die nachfolgende Abbildung 34 zeigt den neuartigen Extraktions-Einsatz für eine 22mm Glasfaserhülle.

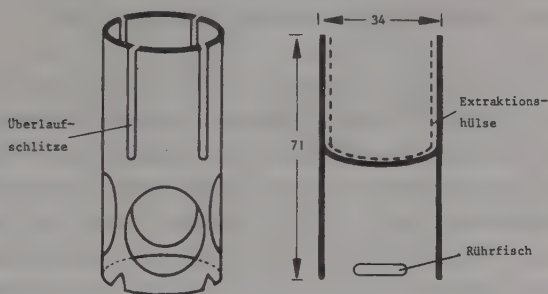


Abb. 34: Extraktionsgefäß, perspektivisch und im Längsschnitt

Die beschriebene Veränderungen wurden mit 6.002g PuO_2 (ALKEM) und 25ml 14m HNO_3 erprobt. Die Lösedauer wurde für 6h bei 230°C unter Luftkühlung des Deckels angesetzt. Der Versuch brachte folgendes Resultat: Das Oxid in der Extraktionshülse wurde bis auf ca. 200 - 300mg PuO_2 gelöst. In der entstandenen Lösung hatte sich nur wenig oxidischer Festkörper durch Thermolyse gebildet. Die Analyse ergab, daß sich 92.1% des Ausgangsoxids gelöst hatten. In einer Fortsetzung des Versuches sollte das in der Hülse verbliebene Oxid mit frischer Säure gelöst werden, um die genaue Menge des Rückstandes zu bestimmen. Nach 7.5h Lösedauer wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur der Autoklav geöffnet. Hierbei war zu erkennen, daß der Teflontrichter sich verschoben hatte und jetzt schräg im Innenraum saß. Somit konnte das nachzulösende Oxid nicht mehr weiter aufgelöst werden. Die Ursache für das Verrutschen des Auffangtrichters dürfte in der Schrumpfung des Teflons im Laufe der Zeit seine Ursache haben, so daß kein paßgenauer Sitz zwischen Autoklawenwand und Auffangtrichter mehr möglich war. Wahrscheinlich ist auch der relativ schlechte Löseerfolg des letzten Versuches auf diese Undichtigkeit zurückzuführen, da ein Teil der kondensierten HNO_3 zwischen Trichter und Wandung wirkungslos abfließen konnte. Auf diese Weise erreichte

nur mehr ein gewisser Teil des Kondensats das zu lösende Oxid. Trotz dieser Umstände konnten bei diesem Nachlöseversuch noch 0.158g PuO_2 in Lösung gebracht werden, was einem Nachlösen von 3% entspricht.

5.2 Neukonstruktion eines Teflon-Druckextraktionsautoklaven

Die bisherigen Ergebnisse und Erfahrungen mit dem Druckextraktionsverfahren schienen es zu rechtfertigen, einen Extraktionsautoklaven neu zu konstruieren. Bei der Neukonstruktion wurde die Kühlfunktion direkt in die Deckelkonstruktion eingebaut. Hierzu diente eine Art Kühlfinger, der von der Innenseite des Deckels in den Autoklaveninnenraum ragte. Je nach Betriebsverhältnissen war wahlweise Kühlung mit Wasser oder Druckluft möglich. Dabei konnte die bisher verwendete Autoklaven-Apparatur weitgehend wiederverwendet werden, da die geplanten Veränderungen lediglich die Deckelkonstruktion betrafen. Nach Plänen des herkömmlichen Berghof-Autoklaven und eigenen Entwürfen konnte die feinmechanische Werkstätte des Chemischen Instituts einen zur vorhandenen Anordnung passenden Autoklavendeckel anfertigen.

Der Deckel mit Kühlfinger wurde aus einem Stück Edelstahl (V4A, Werkstoff 4571) gedreht. Mittels einer Verschraubung konnte von der Deckeloberseite der Kühlfingereinsatz mit den Anschlußoliven für das Kühlmedium eingesetzt werden. Durch eine Öffnung im Deckel konnte ein Ni/-CrNi-Thermoelement über eine Führungsbohrung bis zur Abtropfspitze des Kühlfingers eingeschoben werden. Durch diese Konstruktion wurde gewährleistet, daß das Thermoelement vom restlichen Teil des KühlfingerInnenraumes getrennt war. Die vom Thermoelement registrierte Temperatur dürfte so der Abtropftemperatur des Kondensats (HNO_3) entsprechen. Das Oberflächenprofil der Deckelinnenseite wurde mittels einer Teflonkappe, die ebenfalls aus einem Stück isostatisch gepreßten Teflons gedreht wurde, abgedeckt. Diese Teflonabdeckung besaß am Kühlfingeransatz einen Bajonett-Verschuß, an den der aus Teflon gedrehte Extraktor durch leichte Drehung angesetzt werden konnte. Der untere Teil des Extraktors konnte zusätzlich zum Einsetzen der Glasfaser-Extraktionshülse mittels eines Gewindes abgeschraubt werden. Mit Hilfe dieser Anordnung traf die am Kühlfinger kondensierte HNO_3 direkt auf das zu lösende PuO_2 . Die

nachfolgenden Abbildungen 35 - 38 veranschaulichen den beschriebenen Aufbau (5).

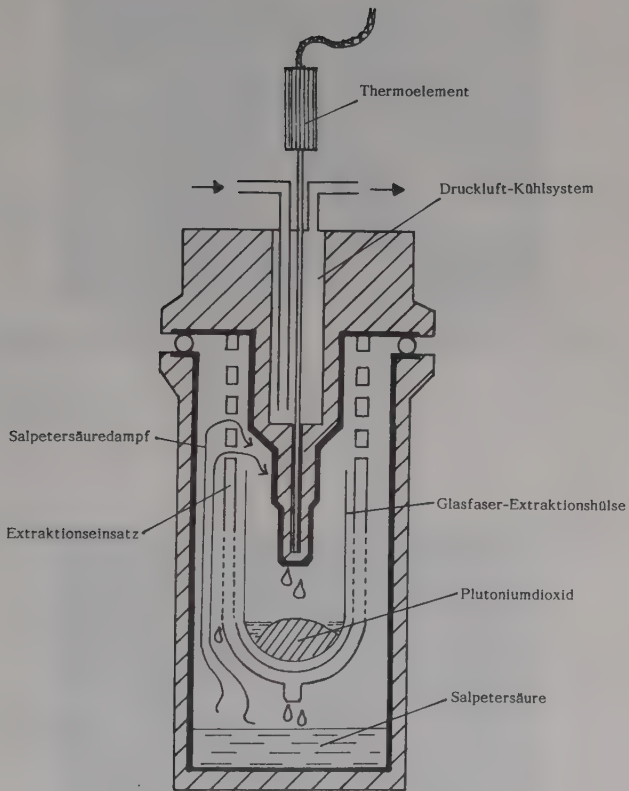


Abb. 35: Druckextraktionsautoklav aus Teflon, Funktionsprinzip

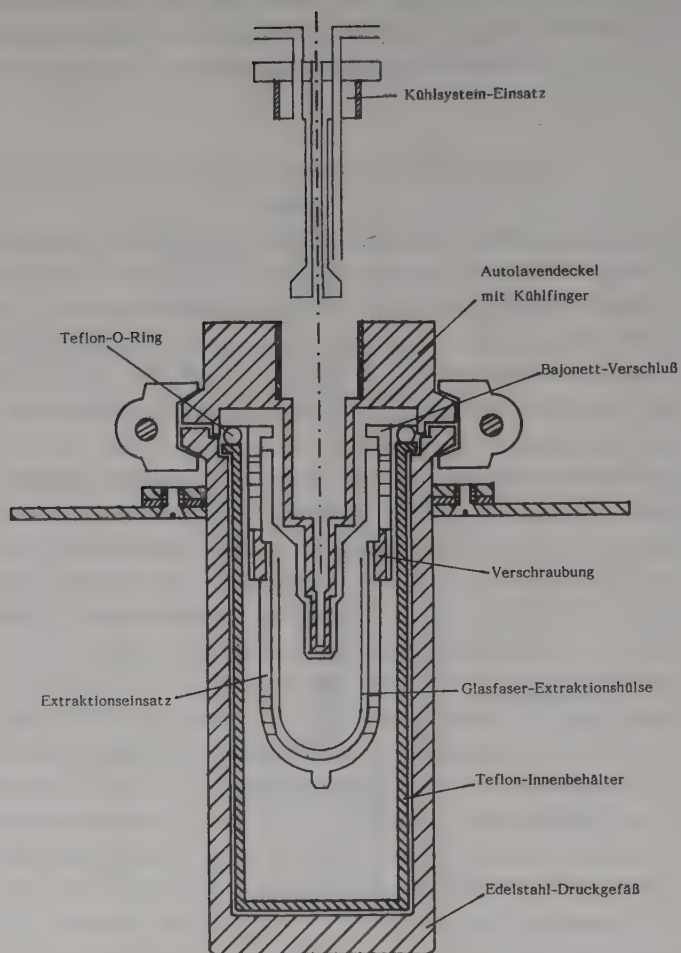


Abb. 36: Druckextraktionsautoklav aus Teflon im Detail,
Kühlsystem ausgebaut

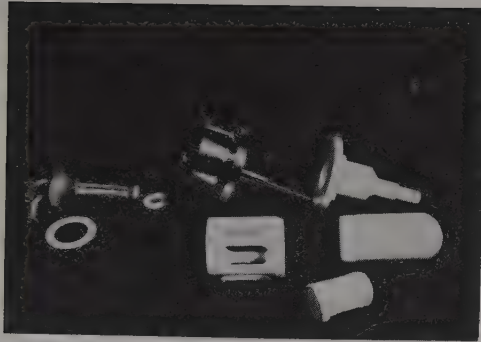


Abb. 37: Deckelkonstruktion mit Extraktionseinsatz in Einzelteile zerlegt

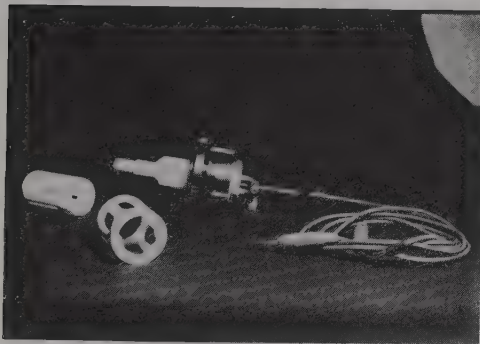


Abb. 38: Betriebsbereiter Autoklavendeckel mit eingesetztem Thermo-
element und Extraktionseinsatz

5.3 Löseversuche mit dem Teflon-Druckextraktionsautoklaven

Die Autoklaven-Neukonstruktion wurde mit 6,003g PuO_2 (ALKEM) und 25ml 14m HNO_3 getestet. Das eingewogene Oxid wurde in eine 22mm Glasfaserhülse transferiert, welche in den unteren Teil des Extraktionsgefäßes eingeführt und angeschraubt wurde. Die Salpetersäure und ein 15mm Magnetrührfisch wurden in die Autoklavenhülse eingebracht. Nach dem Verschließen wurde auf 230°C aufgeheizt und anschließend ein kräftiger Luftstrom durch den Kühlfinger geblasen. Infolge der wirkungsvollen Kühlung fiel die Innentemperatur rasch auf 207 bis 210°C ab. Nach 6h Lösedauer konnte bei der Inspektion des Autoklaven noch PuO_2 in der Extraktionshülse festgestellt werden. Da der Versuch in Hinblick auf möglichst vollständige Auflösung des eingesetzten Oxids geführt wurde, mußte eine vollständige Aufarbeitung entfallen, und der Versuch wurde nach Entnahme von 0.1ml Autoklaven-Lösung fortgesetzt. Die Analyse ergab, daß sich erst etwa 70% des eingesetzten Oxids gelöst hatten.

Der Versuch wurde anschließend für weitere 6h fortgesetzt, wobei die Heizleistung erhöht und der Luftstrom der Kühlung etwas gedrosselt wurde, um die Lösetemperatur wieder auf nahezu 230°C zu erhöhen.

Nach Versuchsende zeigte sich beim Öffnen des Autoklaven an den Wänden dicke schwarze Krusten von PuO_2 und in der Lösung wieder feiner, grünlicher Schlamm. Infolge der stark unterschiedlichen Teilchengröße dieser beiden Festkörper konnten dieselben leicht durch Aufschlämmen und Dekantieren voneinander getrennt werden. Nach dem Waschen und Trocknen wurden so 1.9402g schwärzliches Oxid sowie 0.797g feines, grünes, oxidisches Pulver erhalten. Nach dem Abnehmen des Extraktionseinsatzes war kein PuO_2 Rückstand in der vollkommen intakten Glasfaser-Extraktionshülse mehr vorhanden. Es konnte daher von einer prinzipiellen Auflösung des Oxids ausgegangen werden.

Die starke Thermolyse der Pu-Lösung dürfte aufgrund der höheren Heizleistung aufgetreten sein, die zum Erhöhen der Lösetemperatur benötigt wurde. Für die weiteren Versuche erschien es daher nötig, eine möglichst geringe Heizleistung einzustellen und zugleich die Luftkühlung auf ein Minimum zu reduzieren, um die Temperatur im Autoklaven nicht zu stark zu erniedrigen.

Für den nachfolgenden Versuch wurde eine Restmenge von 4.988g PuO_2

(ALKEM) und 25ml 14m HNO_3 verwendet. Die Lösedauer betrug 6h. Die Heizleistung wurde reduziert, so daß sich bei sehr geringer Luftkühlung eine Lösetemperatur von ca. 207°C einstellte. Nach Versuchsende waren in der Extraktionshülse noch 0,2g Ausgangsoxid vorhanden. Außer einem dünnen, grünlichen Belag konnte in der entstandenen Lösung jedoch kein PuO_2 festgestellt werden. Da wiederum ein quantitatives Auflösen des eingesetzten Oxids angestrebt war, wurde auch dieser Versuch für weitere 6h fortgesetzt. Die Heizleistung wurde wieder so eingestellt, daß bei schwacher Luftkühlung im Autoklaven etwa 210°C erreicht wurden. Nach Versuchsende war wiederum das Ausgangsoxid in der Extraktionshülse vollständig gelöst, jedoch konnte aus der tiefgrünen Lösung durch Abzentrifugieren, Waschen und anschließendes Trocknen 0,711g sekundär entstandenes PuO_2 isoliert werden. Die coulometrische Pu-Bestimmung der Autoklavenlösung lieferte ein Löseergebnis von 81,9% PuO_2 in Lösung. Da der Thermolysevorgang der hochkonzentrierten Pu-Lösung im Autoklaven auch bei relativ niedriger Heizleistung nicht verhindert werden konnte, wurde versucht, das Extraktionsgefäß weiter zu optimieren:

Beim verwendeten Teflon-Extraktionsautoklaven befand sich das Extraktionsgefäß wieder nur in geringem Abstand vom Pegel der Lösesäure. Zudem betrug der Abstand des Extraktors zur Autoklavenwand nur wenige Millimeter. Somit war es wiederum denkbar, daß Teile der Lösung durch Schäumen oder Spritzen in den Zwischenraum gelangten und hier an der heißen Autoklavenwand rasch thermolysierten. Um diese Verhältnisse zu verändern, wurde das Extraktionsgefäß teilweise durch eine Behelfskonstruktion ersetzt. An die Stelle des Teflonbechers, der die 22mm Extraktionshülse aufnahm, wurde wieder ein dünnwandiger Glasbehälter passend für eine 19mm Glasfaser-Hülse mit eingesägten Überlaufschlitzen eingebaut. Zur Befestigung des Gefäßes wurde aus Ta-Blechstreifen eine korbartige Halterung mittels Punktschweißung zusammengefügt, die in den oberen Teil des Extraktors eingehängt wurde. Durch diese Maßnahme konnte der Abstand des Extraktionsgefäßes sowohl zur Wand als auch zum Pegel der Lösesäure deutlich vergrößert werden.

Die Abbildung 39 zeigt das Extraktionsgefäß aus Glas mit der dazugehörigen Aufhängung aus Tantal.

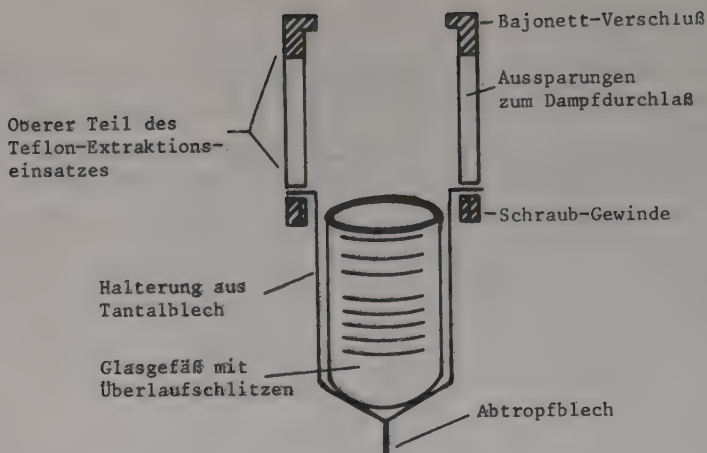


Abb. 39: Extraktionsgefäß aus Glas mit Ta-Aufhängung

Für einen Versuch wurden 6.002g PuO_2 (ALKEM) in die Glasfaserhülse transferiert und in den Autoklaven 25ml 14M HNO_3 einpipettiert. Nach dem Aufheizen wurde bei mäßiger Heizleistung wiederum der Luftstrom so eingestellt, daß die Lösetemperatur bei etwa 210°C lag. Um eine ausreichende Lösezeit zu gewährleisten, wurde von vornherein die Lösedauer für 12h angesetzt. Nach Versuchsende war das Oxid in der Glasfaserhülse vollständig gelöst. Aus der tiefgrünen Autoklavenlösung konnte durch Zentrifugation diesmal nur mehr 0.114g grünliches PuO_2 isoliert werden. Dies entspricht 1.9% der eingesetzten Oxidmenge. In Lösung konnten 95,6% Pu coulometrisch nachgewiesen werden. Hierbei betrug die Konzentration der im Autoklaven entstandenen unverdünnten Lösung etwa 250g Pu/l!

Der Versuch wurde in analoger Weise mit weiteren 6.002g PuO_2 (ALKEM) und 25ml 14M HNO_3 jedoch nur mit 6h Lösedauer wiederholt. Nach Versuchsende fanden sich in der Extraktionshülse noch erhebliche Mengen Ausgangs- PuO_2 . Beim Aufarbeiten der entstandenen Lösung konnten wiederum nur 0.157g thermolytisch gebildetes, grünes PuO_2 abgetrennt werden. Die Analyse der Lösung erbrachte 84,4% Pu in Lösung.

Dieser Versuch zeigte deutlich, daß der Lösevorgang im Extraktionsgefäß infolge fehlender mechanischer Durchmischung und wahrscheinlich nur geringem HNO_3 -Durchsatz (stark gedrosselte Kühlung) relativ langsam

erfolgt. Somit wird bei großen Oxidchargen (ca. 6g) eine Lösedauer von über 6h benötigt, um das Oxid vollständig zu lösen. Im Gegensatz zu den Versuchen im normalen Autoklaven ist also hier deutlich ein Zeiteffekt beim Lösen zu beobachten.

5.4 Druck-Extraktionsversuche an hochgeglühtem PuO_2

Zur Bestimmung der Leistungsgrenzen des Druck-Extraktionsverfahrens wurde ein Löseversuch mit einer Probe PuO_2 "ex Hydroxid" (kalzinierungstemperatur 1000°C) angesetzt (Chargenbezeichnung PuO_2 EXHYD 1000 - vergl. Kap. 4.9.1).

Der Versuch wurde in der provisorischen Apparatur nach Kap. 5.1.3 durchgeführt.

Es wurden 2.503g des Oxids ohne Verwendung eines Glasfaser-Filters in das Extraktionsgefäß eingebracht, da das grobkörnige Oxid (vergl. Kap. 4.9.1) weder die Glasfritte passieren noch diese verstopfen konnte.

Nach Zugabe von 20ml 14m HNO_3 wurde das Oxid 6h lang bei ca. 230°C gelöst. Beim Öffnen des Autoklaven lag das Oxid noch in nahezu unveränderter Form im Extraktionsgefäß vor. Die Lösesäure war klar und von blaßgrüner Farbe.

Eine 0.5ml Probe für die coulometrische Analyse bestätigte, daß sich erst 1.7% des eingesetzten Oxids gelöst hatten. Der Pu(VI)-Anteil des in Lösung vorliegenden Plutoniums betrug 59.7%.

Anschließend wurde der gesamte Ansatz für weitere 6h unter den gleichen Bedingungen autoklaviert.

Nach Versuchsende wurde der gesamte Versuch aufgearbeitet, wobei ein PuO_2 -Rückstand von 2.356g ausgewogen wurde. Auch nach insgesamt 12h Aufschlußdauer hatte sich das Oxid nur unwesentlich verändert.

Aus der entstandenen Lösung konnte die Löslichkeit coulometrisch zu 3.4% bestimmt werden. Der Pu(VI)-Gehalt der Lösung betrug 54.4%.

5.5 Zusammenfassende Bemerkungen zu den Druck-Extraktionsversuchen

Durch Anwendung der Druckextraktion im Autoklaven konnte auch bei hoher Oxidbelastung das zu lösende ALKEM PuO_2 nach Optimierung des Verfahrens quantitativ aufgeschlossen werden. Damit konnte der beim üblichen Autoklavenverfahren beobachtete Effekt der Passivierung des Oxids durch Sättigung der Lösesäure mit Pu-Ionen, umgangen werden. Jedoch neigen derart hochkonzentrierte Pu-Lösungen (ca. 250 mg Pu/ml) bei Überhitzung besonders stark zur Thermolyse, wobei PuO_2 aus der Lösung ausfällt, welches unter den vorherrschenden Bedingungen nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Teflonhülse mußte eine relativ hohe Temperatur in der Heizkalotte eingestellt werden, um im Autoklaveninnenraum die gewünschte Temperatur zu erreichen. Dies führte aber zur Überhitzung der nicht von Lösesäure umspülten Autoklavenwände. Infolge der dichtgedrängten Extraktionseinbauten im Autoklaven wurde eventuell aufkochende bzw. aufschäumende Pu-Lösung in Engstellen gedrängt, wo nach Verdampfen der HNO_3 das Pu-Nitrat an den heißen Wänden in das Oxid überging. Zur Vermeidung dieses Effektes bewährte sich ein möglichst großer Abstand des Extraktionsgefäßes von den Wänden, sowie vom Pegel der Lösesäure. Außerdem war für eine konstante kräftige Rührung ohne Spritzen zu sorgen, um Siedeverzüge auszu-schließen. Die Menge des Kondensatrückflusses konnte durch Regulierung der Luftkühlung eingestellt werden. Jedoch konnte die Heizleistung aus erwähnten Gründen nicht beliebig vergrößert werden, um die Lösetempera-tur von 210°C aufrecht zu erhalten. Demzufolge mußte mit einem relativ geringen Durchsatz von kondensierter Lösesäure durch das zu lösende Oxid vorlieb genommen werden. So waren für größere Oxidchargen mehr als 6h bis zur vollständigen Lösung erforderlich.

Bei sehr schwer löslichen Oxiden ist durch Anwendung der Druck-Extrak-tion keine Verbesserung der Löslichkeit im Vergleich zum herkömmlichen Lösen im Autoklaven festzustellen. Die dabei anfallenden Pu-Lösungen weisen auch nach mehrstündiger Reaktion erst geringe Pu-Konzentrationen auf, so daß der Lösevorgang noch nicht behindert wird. Die Vorteile der Druck-Extraktion können sich daher noch nicht auswirken, jedoch macht sich die fehlende mechanische Durchmischung des Oxids in diesen Fällen negativ bemerkbar (vergl. Kap. 4.9.3 und 5.4).

Für eine weitere Verbesserung des Autoklaven wäre ein analoger Edelstahl-Autoklav mit Tantalaukleidung zu konstruieren, welcher mit einem Teflon-Dichtsystem abgedichtet wird. Hierbei wäre zu erwarten, daß infolge der guten Wärmeleitung des Autoklavenmaterials keine Überhitzung von unbenetzten Teilen auftritt, und somit das Entstehen von thermolytisch gebildeten PuO_2 verhindert würde.

Der Einsatz von Tantal würde auch am Kühlfinger Vorteile zeigen, da sich an Metalloberflächen die kondensierende Salpetersäure als dünner Film niederschlagen würde, und der Abtropfvorgang leichter erfolgen könnte. Am Teflon-Kühlfinger waren jedoch zumindest beim Öffnen des Autoklaven große Kondensat-Tropfen zu beobachten, die nur zögernd von der hydrophoben Oberfläche abtropften. Als Extraktionsgefäß käme eine Sintermetall-Fritte aus Ta oder Edelmetall in Betracht, die nicht ständig ausgetauscht werden müßte und einen eventuellen Chargenbetrieb erleichterte. Außerdem wäre damit eine zusätzliche Durchrührung des Oxids im Extraktionsgefäß möglich, was sich auf die erforderliche Lösedauer günstig auswirken dürfte.

Die Tabelle 11 gibt nochmals einen Überblick über die wichtigsten Druckextraktions-Versuche.

Tab. 11

LÖSEERGEBNISSE BEI DER DRUCKEXTRAKTION

PuO_2 (g)	14m HNO_3 (ml)	Lösetemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Lösedauer (h)	PuO_2 gelöst (%)	End-Konzentration der Lösung (g Pu / l)	Proz. Anteil Pu(VI) (%)
2.503 EXHYD 1000	20	230	12	3.4	3.7	54.4
2.501 ALKEM	20	230	6	97.2	111	34.1
6.002 ALKEM	25	210	6	84.4	210	2
6.003 ALKEM	25	210	12	100.0	250	0.8

6. Weiterführende Löseversuche an Thoriumoxiden

Zur Klärung solcher Fragen, die nach den bisher durchgeführten Plutoniumdioxid-Löseversuchen aufgetreten waren, wurde erneut auf Thoriumdioxid als Modellsubstanz für PuO_2 zurückgegriffen. Da die Umgangsge-nehmigung unseres Laboratoriums mit 20g Pu limitiert ist, können nicht übermäßig viele individuelle Löseversuche mit einer Charge durchgeführt werden, obwohl zahlreiche Austauschlieferungen seitens der Firma ALKEM erfolgten.

Als Modellsubstanz bot sich unter diesen Umständen ^{232}Th an, das in ausreichender Menge zur Verfügung stand. Dies ist auch deshalb von Vor-teil, weil $^{232}\text{Thorium}$ als langlebiger Alpha-Strahler ($1.39 \cdot 10^{10}$ Jahre Halbwertszeit, Spezifische Aktivität $1.11 \cdot 10^{-7}$ Curie/g = $4.1 \cdot 10^3$ Zerfälle/s * g) in Gramm-Mengen keine besonderen Strahlenschutzmaßnahmen erfordert. Dies ist besonders bei komplizierteren Arbeitsvorgängen von großem Nutzen.

Für die nachfolgenden Löseversuche mit HNO_3 im Autoklaven wurden ver-schiedene Th-Oxide präpariert, die sich in ihrer "Vorgeschichte" (Prä-parationsweg, Kalzinierungstemperatur) voneinander unterschieden. Durch gezielt angesetzte Versuche sollten so einige bei den PuO_2 -Löseversu-chen beobachteten Verhältnisse im Modellfall näher studiert werden.

6.1 Präparation der Ausgangssubstanzen

Für die Präparation von Aktiniden-Dioxiden durch Thermolyse sind vor allem solche Ausgangsverbindungen geeignet, welche bei ihrer thermi-schen Zersetzung neben dem gewünschten Oxid nur flüchtige Reaktionspro-dukte bilden. Im allgemeinen kommt hierbei hauptsächlich die Thermolyse der betreffenden Oxalate, Hydroxide und Nitrate in Betracht. Für die nachfolgenden Versuche wurde die Präparation von Thoriumdioxid aus Thoriumoxalat und Thoriumhydroxid (eigentlich $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ausgewählt, weil sich einerseits in der Literatur eine Fülle von Vergleichsdaten für auf diesem Wege dargestellte Oxide hinsichtlich ihrer physikali-schen und chemischen Eigenschaften findet, und andererseits gerade die Oxide "ex Oxalat" und "ex Hydroxid" Extreme in ihren Eigenschaften dar-stellen:

Durch Pyrolyse des Oxalats hergestellte Oxide sind lockere bis voluminöse Festkörper mit großer spezifischer Oberfläche. Die Einzelpartikel bestehen aus Konglomeraten von Einzelkristalliten zwischen denen -je nach Kalzinierungstemperatur- mehr oder weniger große Bereiche geringer Kristallinität vorliegen.

Aus Hydroxid präparierte Oxide sind demgegenüber ziemlich kompakte Festkörper mit hoher Dichte. Die spezifische Oberfläche nach BET ist gering. Die Kristallinität des Oxids ist bei gleicher Kalzinierungstemperatur wesentlich größer als beim Oxid aus Oxalat, da im Hydroxid (hydratisiertes Oxid) bereits die Thoriumdioxid-Struktur vorgebildet ist. Sowohl beim Oxid "ex Oxalat" als auch bei Oxid "ex Hydroxid" heilen Kristallbaufehler mit zunehmenden Sinterzeiten und Sintertemperaturen allmählich aus, und die Teilchenstruktur nähert sich immer mehr dem idealen kubischen ThO_2 -Gitter (41). (Vergl. Kap. 1.2)

Damit verhält sich das betreffende Thoriumdioxid in zunehmendem Maße chemisch inerte.

6.11.1 Präparation von Thoriumoxalat

Durch Fällern einer neutralen bis schwach sauren Thoriumsalzlösung mit einer Oxalsäurelösung entsteht Thoriumoxalat als weißer, feinkristalliner Niederschlag, der in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist. Der ausgewaschene luftgetrocknete Niederschlag entspricht der Zusammensetzung $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und läßt sich über Trockenmittel bzw. beim Erhitzen auf 100°C bis zum Dihydrat entwässern. Ein $3/4$ -Hydrat läßt sich durch Erhitzen auf 200°C erhalten (81).

Für einen Vorversuch wurden 50g Thoriumnitrat-Pentahydrat p.a. (0.0877 Mol) in 200ml 0.1m HNO_3 aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde unter starkem Rühren während 45 Minuten langsam 50.4g Oxalsäure-Dihydrat (0.4 Mol) in 400ml 0.1m HNO_3 eingetropft.

Nach dem Stehen über Nacht wurde der sehr feinkristalline und schwer filtrierbare Niederschlag in einer Porzellan-Nutsche mit mittelfeinem Filterpapier abgesaugt, 3x mit H_2O ausgewaschen und bei 110°C einige Stunden im Trockenschrank getrocknet.

Das erhaltene reinweiße, feinkörnige Pulver wurde für Vorversuche zur Kalzinierung zum Oxid verwendet.

Für die Hauptchargen wurde jedoch bei der Präparation geringfügig anders verfahren, da hierbei das erhaltene Th-Oxalat etwas grobkörniger ausfiel und daher leichter abzunutschen und auszuwaschen war:

100g Thoriumnitrat-Pentahydrat (0,1748 Mol) wurden in 500ml 1m HNO_3 aufgelöst. In die stark gerührte Lösung wurden im Zeitraum von 1h 102g Oxalsäure-Dihydrat in 400ml 1m HNO_3 zugetropft. Der deutlich kristalline, weiße Niederschlag wurde noch 1h gerührt und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde abgesaugt, 3x mit H_2O gewaschen und einige Stunden bei 110-120°C getrocknet. Die anschließende Überführung in ThO_2 erfolgte in Anlehnung an eine bestehende Vorschrift (41) im Quarzrohröfen.

6.1.2 Vorkalzinieren des Thoriumoxalats

Vorversuche zeigten, daß die Thermolyse des Th-Oxalats im evakuierbaren Quarz-Rohröfen bei niedriger Glühtemperatur von 600°C infolge unvollständiger Zersetzung zu einem bräunlichgrauen Oxid führte. Ferner sammelte sich das bei der Zersetzung freigesetzte Wasser in den kälteren Teilen der Apparatur an. Das nach (41) angewendete Verfahren der Pyrolyse im Vakuum ist aus diesem Grunde für die Darstellung des ThO_2 unvorteilhaft.

Es wurde daher jeweils die gesamte Menge Oxalat aus einer Charge im Porzellantiegel in einem Simon-Müller Ofen, welcher mittels Regeltrafo aufheizbar war (4,5°C/min) bei ca. 550°C für 30 min vorkalzinieren. Bei vollem Luftzutritt entstand so erwartungsgemäß bereits ein nahezu reinweißes Produkt.

6.1.3 Präparation von Thoriumhydroxid ($\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

100g Thoriumnitrat-Pentahydrat (0,1748 Mol) wurden in 200ml H_2O aufgelöst (ca. 1m Lösung) und unter Rühren auf Siedetemperatur erhitzt. Diese Lösung wurde tropfenweise mit 500ml 2m NH_3 versetzt, wobei nur eine geringe Menge Niederschlag ausfiel. Schließlich wurde unter starkem Rühren 100ml 25%iges Ammoniak eingetropft. Der sich nun dick abscheidende, weiße, schleimige Niederschlag von $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde noch 30 min gerührt und dann über Nacht absedimentieren lassen. Schließlich

wurde über mittelporiges Filterpapier dekantiert, abgenutscht und der zäh-schleimige Filterkuchen mehrfach mit Wasser gewaschen. Hierbei wurde die Konsistenz des digerierten Niederschlags allmählich dünnflüssiger (Peptisation?). Nach etwa sechsmaligem Auswaschen betrug der pH-Wert des Filtrates schließlich 8. Nach weitgehendem Absaugen der anhaftenden Lösung wurde das Hydroxid über Nacht bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

Gegen Ende des Trocknungsprozesses war der Filterkuchen auf etwa 1/5 des ursprünglichen Volumens geschrumpft. Nach Zerreiben des noch heißen Produktes wurde ein rieselfähiges Pulver erhalten, welches jedoch noch anhaftende Feuchtigkeit als Kondenswasser an die kühleren Gefäßwände abgab. Durch weitere 5h Trocknung wurde schließlich ein Produkt erhalten, welches auf Grund gravimetrischer Messungen als $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden konnte.

6.1.4 Vorkalziniieren des Thoriumhydroxids

Analog zum Thoriumoxalat wurde auch das Thoriumhydroxid in einem zweistufigen Ofenprozeß zum betreffenden Thoriumdioxid thermolysiert: Der erste Zersetzungsschritt fand wiederum im offenen Tiegel im Simon-Müller Ofen (ca. 500°C) statt, wobei die Substanz die Hauptmenge H_2O abgab.

6.1.5 Präparation der Thoriumdioxide

Ausgehend von auf diese Weise vorkalzinierten Chargen wurden diverse Th-Oxide durch Glühen bei verschiedenen hohen Temperaturen hergestellt. Hierfür wurde das aus Oxalat vorkalzinierte Oxid in Quarz-Schiffchen eingewogen und in eine evakuierbare Quarz-Apparatur transferiert, die in einen regelbaren, elektrischen Rohrofen eingeschoben wurde. Mit Heizraten zwischen 4 und 23°C/min wurde zunächst die Temperatur unter Luftzutritt auf die betreffende Endtemperatur hochgeregelt.

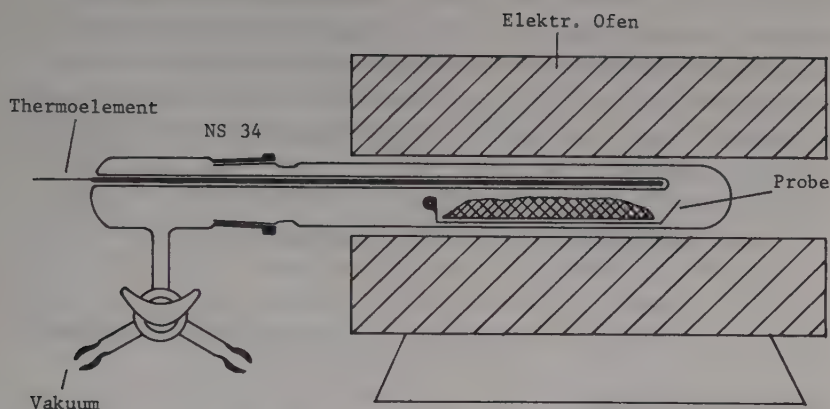


Abb. 40: Quarzrohröfen

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde mit einer Drehschieber-Ölpumpe (Enddruck ca. 10^{-1} Torr) unter Zwischenschalten einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle zur Absorption von kondensierbaren Thermolyse-Produkten evakuiert und die Solltemperatur über einen Zeitraum von 5h konstant gehalten. Auf diese Weise wurden folgende Th-Oxide "ex Oxalat" präpariert:

Kalzinierungstemperatur	Chargen-Bezeichnung
600°C	ThEXOX 600
800°C	ThEXOX 800
1000°C	ThEXOX 1000

Für einige der folgenden Löseversuche wurde außerdem Thoriumdioxid der Firma Merck-Schuchardt verwendet, welches stets erhältlich ist und bei einheitlicher Chargennummer tatsächlich einheitliche Eigenschaften aufwies. Den beobachteten Eigenschaften nach zu schließen, handelt es

sich ebenfalls um ThO_2 "ex Oxalat", welches bei ca. 1000°C kalziniert worden war. Eine Packung mit anderer Chargennummer zeigte etwas schlechtere Löseeigenschaften und eine kleinere spez. Oberfläche.

Das aus Hydroxid vorkalzinierte Oxid wurde auf ähnliche Weise im Rohr-
ofen weiterbehandelt. Jedoch wurde hier bereits beim Aufheizen des
Ofens evakuiert. Nach Konstanthalten der Glühtemperatur für 5h entstand
so folgendes Oxid "ex Hydroxid ":

Kalziniertemperatur

Chargen-Bezeichnung

1000°C

ThEXHY 1000

6.2 Autoklaven-Ausstattung

Für die hier beschriebenen Drucklöseversuche wurde der Tantal-Autoklav
Typ 2 verwendet (vergl. Kap. 4.2.1), dessen ballige Dichtung aus Tantal
gegen eine aus isostatisch gepreßtem Teflon gedrehte Ring-Dichtung
ersetzt wurde. Ein derartiger Teflon-Dichtring konnte für ca. 10 Löse-
versuche verwendet werden.

Zum Verschließen des Autoklaven wurden nach lockerem Aufschrauben der
Überwurfmutter die drei Imbus-Schrauben schrittweise mit einem Imbus-
Schlüssel angezogen.

Die Beheizung des Autoklaven erfolgte durch ein umgewickeltes Heizband
(250W), welches an einen Triac-Leistungsregler angeschlossen wurde. Ein
mit umwickelter Pt-100 Thermofühler diente zur Ansteuerung des Reglers.
Die Aufheizzeit betrug für eine Solltemperatur von 230°C ca. 40 min.

Für die Durchmischung des Autoklaveninhalts sorgte ein 15mm Teflon-
Rührfisch, der von einem unter dem Druckbehälter befindlichen Magnet-
rührer angetrieben wurde.

Die Temperatur-Registrierung übernahm ein NiCr/Ni-Thermoelement im
Autoklavenmantel, dessen Thermospannung von einem Schreiber aufgezeich-
net wurde. Eine am Schreiber angebrachte Lichtschranke diente wiederum
beim Überschreiten der zulässigen Temperatur (Ausfall des Regelgerätes)
als Notschalter. Die gesamte Anordnung wurde in einem Isotopenabzug
aufgebaut.

6.3 Ansatz der Löseversuche

Das betreffende Thoriumdioxid wurde mit einer Analysenwaage auf 0,1mg genau in ein Wägegglas eingewogen. Nach dem Transferieren des Oxids in den Autoklaven wurde durch Rückwaage des Wägegefäßes die genaue Einwaage bestimmt. Vor dem Einpipettieren der Lösesäure wurde der im Autoklaven befindliche Rührfisch auf niedere Drehzahl eingestellt, um das Festsetzen des Rührers durch Bildung eines zähen Bodenschlammes zu vermeiden. Schließlich wurde die Drehzahl auf ihren Standardwert eingestellt und nach nochmaliger Rührkontrolle der Autoklav verschlossen.

6.4 Aufarbeitung und Analytik der Löseversuche

Nach etwa 1 Stunde war der Autoklav auf etwa 60°C abgekühlt und konnte gefahrlos geöffnet werden. Mit Ausnahme von Versuchen mit kurzen Aufschlußzeiten wurde jedoch der Ansatz erst einige Stunden später aufgearbeitet, da manche Versuche bis in die Nacht hinein dauerten und mittels Schaltuhr abgestellt wurden.

Nach dem Öffnen wurde durch erneutes Anschalten des Rührers der Löserückstand in der entstandenen Lösung suspendiert und durch zweimaliges Abpipettieren mit einer 10ml Pipette das Volumen des Autoklaveninhaltes kontrolliert (Dichtigkeitstest).

Jeweils 10ml abpipettierte Suspension wurde in ein Zentrifugenglas transferiert und der Rückstand abzentrifugiert. Die klaren, meist schwach gelb gefärbten Zentrifugate (gelöstes NO_x) wurden vom Niederschlag abdekantiert und in einem 50ml Meßkolben gesammelt. Durch Ausspülen des Autoklaven mit 14m HNO_3 und Abreiben von am Innenmantel festsitzendem Oxid konnten so Lösung und Löserückstand quantitativ in ein Zentrifugenglas überführt und voneinander getrennt werden. Der gesammelte Löserückstand wurde anschließend noch 3x mit 14m HNO_3 gründlichst digeriert und jeweils abzentrifugiert. Anschließendes viermaliges Digerieren und Abzentrifugieren mit wasserfreiem Methanol sollte den Löserückstand von noch anhaftendem Thoriumnitrat und Salpetersäure befreien. Das Waschen mit Methanol wurde hier vorgezogen, da das angelöste ThO_2 mit Wasser peptisiert und hartnäckige Kolloide bildet (vergl. Kap. 6.8.1), HNO_3 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ jedoch beide gut in Methanol

löslich sind.

Schließlich wurde das Zentrifugenglas unter einer IR-Lampe erhitzt und so der gewonnene Löserückstand bei ca. 130-150°C getrocknet. Nach etwa 1h war dieser zu einer porzellanartigen, weißen Masse zusammengebacken, welche sich nahezu quantitativ aus dem Zentrifugenglas entfernen ließ und ausgewogen wurde. Die Masse ließ sich leicht in einer Reibschale zu feinem Pulver zerkleinern und wurde für anschließende Untersuchungen im geschlossenen Präparatenglas aufbewahrt. Der Thoriumgehalt der im Meßkolben erhaltenen Stammlösungen wurde gravimetrisch bestimmt. Hierfür wurden entsprechende Proben entnommen, in vorgeglühten, gewogenen Porzellan-Tiegeln unter einer IR-Lampe zur Trockne eingedampft und anschließend im Simon-Müller Ofen bei 1000°C zum Oxid verglüht. Die Probengröße variierte je nach zu erwartender Thorium-Konzentration zwischen 1ml (Autoklaven-Versuche) und 10ml (Rückfluß-Versuche und Autoklaven-Versuche mit geringer Beladung).

Aus der ThO_2 -Auswaage wurde die Menge des in Lösung gegangenen Oxids berechnet.

Bei den Rückfluß-Versuchen an ThEXHY 1000 waren die Th-Konzentrationen in den entstandenen Lösungen so gering, daß der Thoriumgehalt komplexometrisch mit 0.01N Titriplex(III)-Lösung (EDTA-Dinatriumsalz) bestimmt werden mußte.

Hierfür wurden 1 - 5ml Proben entnommen, mit wenig H_2O verdünnt und mit 2m NH_3 auf pH 2 - 3 eingestellt.

Dann wurden ca. 20mg Xylenolorange-Tetranatriumsalz (mit KNO_3 verrieben) zugegeben und mit 0.01N Titriplex-Lösung bis zum scharf erfolgten Umschlag von Rotviolett nach Gelb titriert.

Berechnung: 1ml 0.01N Titriplex(III)-Lösung = 2.32mg Th (82).

6.5 Löseversuche am Rückfluß

Zur Ermittlung der Löslichkeit der präparierten Th-Oxide in siedender HNO_3 bei 118°C und Normaldruck wurden auch hier Löseversuche am Rückfluß durchgeführt:

500mg des zu lösenden Oxids wurde direkt in einen 25ml Rundkolben eingewogen und 20ml 14m HNO_3 einpipettiert. Nach Zugabe eines 15mm Magnet-rührers wurde ein kleiner Dimroth-Kühler aufgesetzt und der Ansatz mit

einer Pilz-Heizhaube unter guter Rührung beheizt. Nach Rückflußbeginn wurde der Ansatz 6h lang am Rückfluß gehalten.

Die Aufarbeitung von entstandener Lösung und Rückstand erfolgte analog den Autoklavenversuchen.

6.6 Überblick über die durchgeführten Versuche

6.6.1 Löseversuche an Thoriumdioxid 600°C ex Oxalat (ThEXOx 600)

Das ThEXOx 600 wurde als lockeres, krümeliges Pulver von schwach grau-beiger Farbe erhalten. Die von allen anderen Th-Oxiden abweichende Färbung läßt sich wahrscheinlich auf feine Kohlenstoffpartikel zurückführen, die infolge nicht ganz vollständiger Zersetzung des Ausgangs-oxalats bei mangelnder Luftzufuhr entstanden waren und bei 600°C noch nicht vollständig in CO bzw. CO₂ übergeführt worden sind. Diese Verfärbung von bei niedrigerer Temperatur kalzinierten Th-Oxiden wurde auch von Baumgärtner et al. (83) beobachtet. Nach (84) ist tatsächlich die Oxalatzersetzung bei knapp 600°C noch nicht vollständig abgeschlossen. Der 6h dauernde Rückflußversuch erbrachte eine befriedigende Löslichkeit des Oxids von 39.6 %.

Beim Aufarbeiten des Versuchs stellten sich ab dem zweiten Waschen mit Methanol plötzlich Schwierigkeiten beim Abzentrifugieren des Rückstands ein: Die Suspension sedimentierte erst nach längerem Zentrifugieren vollständig ab, obwohl bei den vorhergehenden Waschvorgängen keinerlei Probleme aufgetreten waren. Möglicherweise handelt es sich hierbei um sehr feine Rückstandsteilchen, die mit zunehmender Auswaschung des begleitenden Elektrolyten (HNO₃, Th(NO₃)₄) zur Peptisierung neigen.

Der vom Rückflußversuch erhaltene, getrocknete Rückstand war deutlich dunkler gefärbt als das Ausgangsoxid. Dies deutet auf eine im Oxid vorhandene, dunkle Komponente hin, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit im Rückstand anreichert (Kohlenstoff?).

Ein für 3h angesetzter Autoklavenversuch von 5g Oxid, bei 230°C erbrachte auf Anhieb eine vollständige Auflösung.

Auch bei einem Versuch mit einer 10g-Charge erwies sich das Oxid zu 100% als löslich. Die im Autoklaven entstandene Lösung von Thoriumnitrat (439g Th/l ca. 1.9 molar) zeigte beim Abkühlen starke Übersätti-

gung und kristallisierte schließlich fast vollständig aus. Der Versuch zeigte, daß das Thoriumdioxid prinzipiell auch bei hoher Beladung der Salpetersäure vollständig gelöst wird. Die Versuche an ALKEM PuO_2 (650°C), welches bei kleiner Oxidbeladung ebenfalls gut löslich ist, ergaben hingegen die in Kap. 4.8 erwähnten Schwierigkeiten bei höherer Oxidbeladung. (Vergl. Tab. 5 und Tab. 12).

6.6.2 Löseversuche an Thoriumdioxid 800°C ex Oxalat (ThEXOx 800)

Vom ThO_2 dieser Spezifikation wurden 2 Chargen präpariert, da die erste Charge von 18g nur für eine grobe Erfassung der Oxideigenschaften ausreichte. Durch Ansetzen eines 6h-Standardlöseversuches im Autoklaven konnte das nahezu gleiche Löslichkeitsverhalten beider Chargen bestätigt werden. Die Löseeigenschaften dieses ebenfalls körnigen, lockeren, jetzt reinweißen Pulvers in 14m HNO_3 wurden zuerst am Rückfluß durch einige Versuche mit unterschiedlichen Aufschlußzeiten ermittelt. Im Vergleich zu ThEXOx 600 zeigte dieses Oxid jedoch bereits wesentlich schlechtere Löseeigenschaften:

Die gelöste Menge Oxid nimmt nur sehr langsam mit der Lösedauer zu und erreicht nach 6h mit 11,3% einen Wert, der sich auch durch längere Aufschlußzeiten nur mehr geringfügig erhöht. Die Autoklavenversuche bei 230°C mit 14m HNO_3 zeigten hier auf Anhieb eine enorme Steigerung der Löslichkeit. Bei einem Versuch, der sofort nach Erreichen der Nenntemperatur von 230°C beendet wurde, waren bereits 43% des Thoriumoxids in Lösung gegangen. Nach 3h Reaktionszeit waren bereits 97% des Oxids gelöst. Nach weiteren 3h Reaktionszeit war jedoch nur noch eine Löslichkeits-Steigerung bis auf 98,5% zu beobachten. Hierbei handelt es sich möglicherweise um eine schwerer lösliche Oxid-Komponente, die sich nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit weiter auflöst.

In einer Reihe weiterer Versuche wurde die Abhängigkeit des Löseergebnisses von der Oxidbeladung untersucht. Hierbei war zu erkennen, daß auch bei hoher Beladung der Salpetersäure mit Oxid die Löslichkeit nur unwesentlich herabgesetzt wird. Andererseits zeigte ein Versuch mit 0,5g Oxid pro 20ml 14m HNO_3 bereits nach 3h Lösedauer eine vollständige Auflösung des Ausgangsoxids. Der Einfluß der Säuremolarität wurde durch zwei Löseversuche in 7m und 10m HNO_3 in groben Zügen untersucht: Die

Löslichkeit betrug nach 6h Aufschlußdauer 92,4% bzw. 95,9%.

Mit einem sogenannten 2-Phasen Versuch sollte die Löslichkeit des Ausgangsoxids in Gegenwart einer hohen Th-Nitrat-Konzentration untersucht werden:

Zunächst wurden 5g Oxid unter Standardbedingungen 6h lang im Autoklaven gelöst und die entstandene Lösung durch Zentrifugation vom Löserückstand getrennt. Durch separate Aufarbeitung des Löserückstandes wurde die Löslichkeit des Ausgangs-Oxids während dieser ersten Phase ermittelt. Die abgetrennte Thoriumnitratlösung der ersten Phase wurde ohne Zusatz von frischer Salpetersäure für einen weiteren Autoklaven-Schritt eingesetzt:

Nach Zugabe von 5g Ausgangsoxid wurde diese zweite Phase des Versuchs wieder für 6h unter Standardbedingung angesetzt. Die Unterschiede im Löseergebnis beider Versuche dienten zur groben Abschätzung des Einflusses von Thorium-Ionen auf den Lösevorgang. Die hier bei beiden Versuchsphasen beobachtete Differenz von 2,8% im Löseergebnis spiegelt einen nur geringen Einfluß von in der Säure bereits vorhandenem Thorium wieder. Ein durchgeführter PuO_2 -Löseversuch, bei dem ALKEM PuO_2 in Salpetersäure mit hoher Pu(VI) -Konzentration gelöst werden sollte, führte, wie erwähnt, zu einem völlig anderen Ergebnis: Nur noch ca 10% des Ausgangsoxids waren nach 6h Aufschlußdauer in Lösung gegangen. (Vergl. Tab. 13, Abb. 41 und 45).

6.6.3 Löseversuche an Thoriumdioxid 1000°C ex Oxalat (ThEXOx 1000) und an handelsüblichem Thoriumdioxid (Merck-Schuchardt)

Die an beiden Oxid-Chargen durchgeführten Versuche werden hier zusammen besprochen, da sowohl das bei 1000°C "ex Oxalat" hergestellte Th-Oxid als auch die Th-Oxide der Fa. Merck-Schuchardt sehr ähnliche Löseigenschaften aufwiesen. Generell war bei ThEXOx 1000 jedoch eine geringfügig bessere Löslichkeit zu beobachten. Insgesamt wurden vom ThO_2 (Merck-Schuchardt) zwei in ihren Eigenschaften nahezu identische Chargen (à 25g) verarbeitet, welche auch mit gleicher Chargen-Nummer bezeichnet waren (Merck I und II). Eine dritte Packung mit abweichender Chargenbezeichnung wies generell eine etwas schlechtere Löslichkeit auf und wird im folgenden als "Merck III" bezeichnet.

Während am ThEXOx 1000 infolge der kleinen Chargengröße nur eine relativ grobe Lösecharakteristik aufgenommen werden konnte, wurden an den "Merck-Oxiden" umfangreichere Versuche durchgeführt.

Für alle hier besprochenen Oxid-Chargen trifft jedoch generell folgendes Bild zu: Durch die auf etwa 1000°C erhöhte Kalzinierungstemperatur sinkt die Löslichkeit verglichen mit dem ThEXOx 800 weiterhin drastisch ab. Insbesondere die Versuche am Rückfluß zeigen dies deutlich: Nach 6h Lösedauer waren nur 2% des Ausgangsoxids gelöst. Bei den Autoklavenversuchen bei 230°C repräsentiert bei kurzen Aufschlußzeiten bereits ein anfänglich flacher Lösekurvenverlauf eine deutlich geringere Lösungsgeschwindigkeit des Oxids. Die beim Erreichen von 230°C gelöste Menge Oxid beträgt (definitionsgemäß 0 Stunden Lösedauer) nur noch etwa 9%.

Durch eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlicher Oxidbeladung der 14m Lösesäure wurde wiederum deren Einfluß auf die Lösereaktion untersucht: Sonderbarerweise verschlechterte sich bei kleinen Oxidmengen (0.5 bzw. 1g ThO₂) bei 3h Reaktionszeit das Löseergebnis in beiden Fällen auf etwa 65% verglichen mit ca 73% bei der 5g Charge. Unter Umständen spielen hier Durchmischungseffekte bei der verwendeten Autoklavenkonstruktion eine Rolle (teilweise Sedimentation geringer Oxidmengen unterhalb des vom Rühren erfaßten Bodenbereichs des Autoklaven). Bei längeren Aufschlußzeiten wurden diese Effekte jedoch kompensiert, und nach 12h wurde das Löseergebnis der 5g Charge zumindest vom Versuch mit einer 0.5g Probe geringfügig übertroffen. Diese nur minimale Verbesserung der Löslichkeit bei sehr kleiner Oxidbeladung deutet wiederum auf generell schlechter lösliche Oxidkomponenten hin, da sich sonst analog dem ALKEM PuO₂ die Löslichkeit erheblich verbessern sollte. Bei dieser Oxid-Klasse wirkte sich jetzt auch der Einfluß der Säure-Molarität stärker aus: In zwei unterschiedlich langen Versuchen mit 7m HNO₃ lag das Löseergebnis bei vergleichbaren Lösezeiten ca. 20% unterhalb der Löslichkeit in 14m HNO₃. Wie bei den ThEXOx 800-Versuchen wurde ein 2-Phasen Versuch durchgeführt, durch den wiederum der Einfluß von anwesenden Thorium-Ionen auf die ThO₂-Löslichkeit ermittelt werden sollte: Während das Ergebnis der ersten Versuchs-Phase der Löslichkeit eines regulären 6h-Versuches entsprach, zeigte sich bei der zweiten Phase eine um etwa 16% verringerte Löslichkeit des Ausgangs-Oxids. Somit ist ein gewisser Einfluß von Th-Ionen auf den Löseprozeß dieses

Oxids nicht auszuschließen. Wahrscheinlich ist jedoch die geringere Löslichkeit bei der Phase 2 auf die durch den Lösevorgang der 1.Phase verringerte Säuremolarität zurückzuführen: Bei einer prozentual gelösten Menge von rund 82% bei 5g Einwaage entspricht dies einer gelösten Menge von 4.1g ThO_2 (15.5 mmol). Bei einem Verbrauch von 4 Mol HNO_3 pro Mol ThO_2 bedeutet dies, daß nach der ersten Phase des Löseversuchs die entstandene $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ Lösung nur mehr etwa 11m an freier HNO_3 ist. Vergleicht man die Löslichkeit des ThO_2 in 7m HNO_3 nach 6h Lösedauer (60%), so ist damit nach einer groben Extrapolation auf 11m HNO_3 das Löseergebnis der Phase 2 vergleichbar. (Tab. 14 und 15, Abb. 42, 43 und 47).

6.6.4 Löseversuche an Thoriumdioxid 1000°C ex Hydroxid (ThEXHY 1000)

Das ThO_2 "ex Hydroxid" wurde als weißes, kompaktes Pulver hoher Dichte mit merklich feinkörniger Struktur erhalten.

Es erwies sich erwartungsgemäß von allen untersuchten Oxiden als am reaktionsträgsten. So betrug die Löslichkeit beim Rückflußversuch nach 6h Reaktionszeit weniger als 1%.

Auch die Lösekurve der Autoklavenversuche wies bereits am Anfang einen sehr flachen Verlauf auf. Die Löslichkeit nach 48h Aufschlußzeit betrug 49%.

Beim Aufarbeiten der Löseversuche war besonders nach längeren Lösezeiten erheblicher Teflonabrieb des Rührers zu beobachten, der als feiner, hydrophober Belag auf der Lösungsoberfläche schwamm. Der 48h-Versuch wurde daher aus Sicherheitsgründen nach 24h unterbrochen und der Rührfisch gegen einen Neuen ausgetauscht. Nach einer Probennahme von 0.5ml Lösung wurde der Versuch für weitere 24h fortgesetzt und die Probe gravimetrisch analysiert. (Tab. 16, Abb. 49).

Tab. 12: Löseversuche an ThEXOX 600

Versuchs- bezeichnung	Charge	ThO ₂ Einwaage (g)	Lösesäure HNO ₃ (mol/l)	Lös- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	Thorium in Lösung (g)	Thorium (%)	Thoriumdioxid Rückstand (%)	Sg (g/g)
RF 600	ThEXOX 600	0,502	14	118	6	0,193	38,4	60,4	55,0
Th 1	ThEXOX 600	5,006	14	230	3	5,050	100,0	0,0	-
Th 2	ThEXOX 600	10,001	14	230	3	10,005	100,0	0,0	-

Tab. 13: Löseversuche an ThEXOX 800

Versuchs- bezeichnung	Charge	ThO ₂	Einwaage (g)	Lösungssäure HNO ₃ (mol/l)	Löse- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	Thorium in Lösung (g)	Thorium (%)	Versuchs- dauer (h)	Thorium in Lösung (g)	Thorium (%)	Thoriumdioxid Rückstand (%)	Sg (qm/g)
RF 800/2	ThEXOX 800		0.503	14	20	118	0.012	2.5	0.482	95.8	21.0		
RF 800/1	ThEXOX 800		0.500	14	20	118	0.050	10.1	0.443	88.7	25.2		
RF 800/3	ThEXOX 800		0.500	14	20	118	0.054	10.8	0.442	88.4	24.2		
Th 25	ThEXOX 800		5.002	14	20	230	4.488	89.7	0.475	9.5	21.9		
Th 26	ThEXOX 800		5.000	14	20	230	2.039	40.8	2.856	57.1	25.3		
Th 23	ThEXOX 800		5.001	14	20	230	4.858	93.2	0.343	6.9	18.6		
Th 5	ThEXOX 800		5.005	14	20	230	4.797	95.8	0.138	2.8	17.2		
Th 19	ThEXOX 800		0.502	14	20	230	0.502	100.0	0.000	0.0	-		
Th 6	ThEXOX 800		4.999	14	20	230	4.854	97.1	0.073	1.5	-		
Th 11a	ThEXOX 800		5.001	14	20	230	4.931	98.6	0.070	1.4	-		
Th 11b	ThEXOX 800		5.000	14	20	230	4.836	92.7	0.201	4.0	-		
Th 12	ThEXOX 800		10.002	14	20	230	9.613	96.1	0.216	2.2	17.3		
Th 14	ThEXOX 800		5.000	7	20	230	4.821	92.4	0.381	7.6	19.0		
Th 15	ThEXOX 800		5.000	10	20	230	4.823	96.9	0.204	4.1	-		

Tab. 14: Löseversuche an Thoriumdioxid-MERCK

Versuchs- bezeichnung	Charge	ThO ₂ Einsaege (g)	Lösesäure HNO ₃ (mol/l)	Lös- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	Thorium in Lösung (g)	Thorium (%)	Thoriumdioxid Rückstand (g)	Thoriumdioxid Rückstand (%)	Sg (gm/g)
RF MERCK	MERCK I	0.502	14	118	6	0.010	2.0	0.489	97.3	6.6
Th 27	MERCK III	5.001	14	230	0	0.404	8.1	4.570	91.4	5.9
Th 29	MERCK III	5.001	14	230	0.5	1.204	24.1	3.775	75.5	5.7
Th 30	MERCK III	5.003	14	230	1	1.647	32.9	3.317	66.3	5.4
Th 3	MERCK I	4.994	14	230	3	3.907	70.9	1.324	26.5	7.7
Th 10	MERCK I	1.003	14	230	3	0.611	61.0	0.349	34.8	-
Th 18	MERCK II	0.503	14	230	3	0.317	63.0	0.173	34.4	-
Th 34	MERCK III	5.005	14	230	3	2.747	54.9	2.232	44.6	4.8
Th 4	MERCK I	4.991	14	230	6	3.907	78.3	0.973	19.5	7.3
Th 16	MERCK II	5.002	7	230	6	2.978	59.5	2.002	40.0	7.9
Th 17a	MERCK II	5.003	14	230	6	4.101	82.0	0.901	18.0	-
Th 17b	MERCK II	5.004	14	230	6	3.297	65.9	1.548	31.0	7.3
Th 7	MERCK I	5.001	14	230	12	4.263	85.2	0.742	14.8	6.9
Th 20	MERCK II	0.503	14	230	12	0.451	89.6	0.042	8.3	-
Th 21	MERCK II	5.002	7	230	12	3.090	61.8	1.878	37.6	7.7
Th 22	MERCK II	1.003	14	230	12	0.826	82.3	0.171	17.1	-
Th 35	MERCK III	3.757	14	230	48	2.874	76.5	0.875	23.7	4.0

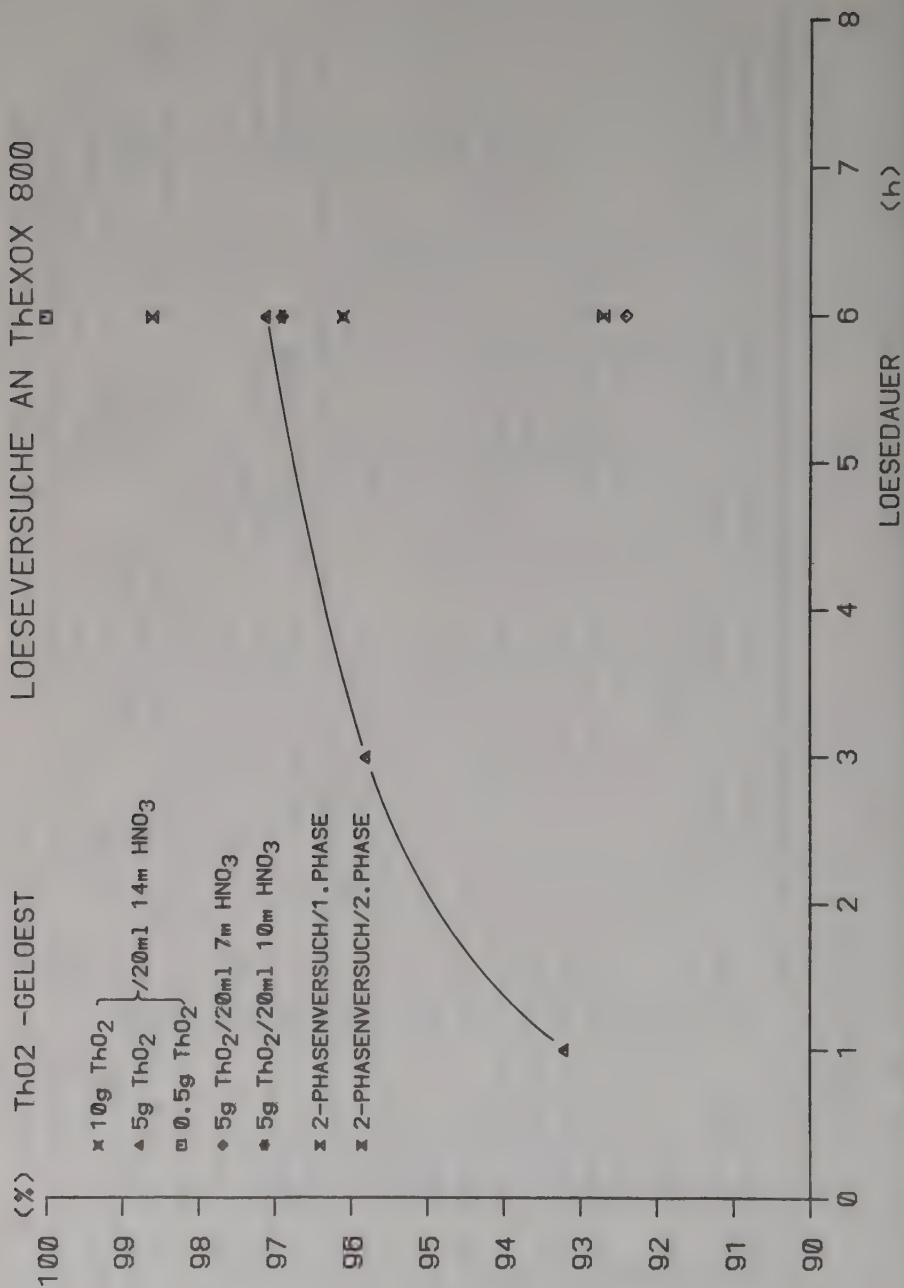
Tab. 15: Löseversuche an ThEXOX 1000

Versuchs- bezeichnung	Charge	ThO ₂ Einsaege (g)	Lösesäure HNO ₃ (mol/l)	Löse- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	Thorium in Lösung (g)	Thorium in Lösung (%)	Thoriumdioxid Rückstand (%)	Sg (qm/g)
RF 1000	ThEXOX 1000	0.503	14	118	6	0.009	1.8	97.3	7.8
Th 24	ThEXOX 1000	5.004	14	230	1	3.277	65.5	33.6	8.3
Th 8	ThEXOX 1000	5.001	14	230	3	3.728	74.5	23.5	7.9
Th 9	ThEXOX 1000	5.001	14	230	12	4.367	87.3	10.8	7.8

Tab. 16: Löseversuche an ThEXHY 1000

Versuchs- bezeichnung	Charge	ThO ₂ Einsaege (g)	Lösesäure HNO ₃ (mol/l)	Löse- temperatur (°C)	Versuchs- dauer (h)	Thorium in Lösung (g)	Thorium in Lösung (%)	Thoriumdioxid Rückstand (%)	Sg (qm/g)
RF 1000HY	ThEXHY 1000	3.019	14	118	24	0.012	0.4	--	--
Fortsetzung von RF 1000HY		--		118	22.5	0.017 tot.	0.6	--	--
Th 32	ThEXHY 1000	5.004	14	230	1	0.408	8.2	91.7	2.6
Th 31	ThEXHY 1000	5.001	14	230	3	0.971	19.4	79.9	2.5
Th 28	ThEXHY 1000	5.002	14	230	12	2.264	45.3	54.4	2.4
Th 33	ThEXHY 1000	5.001	14	230	48	2.755	55.1	41.7	2.4

LOESEVERSUCHE AN ThEXOX 800



(%) ThO₂ -GELOEST

LOESEVERSUCHE AN ThO₂-MERCK I

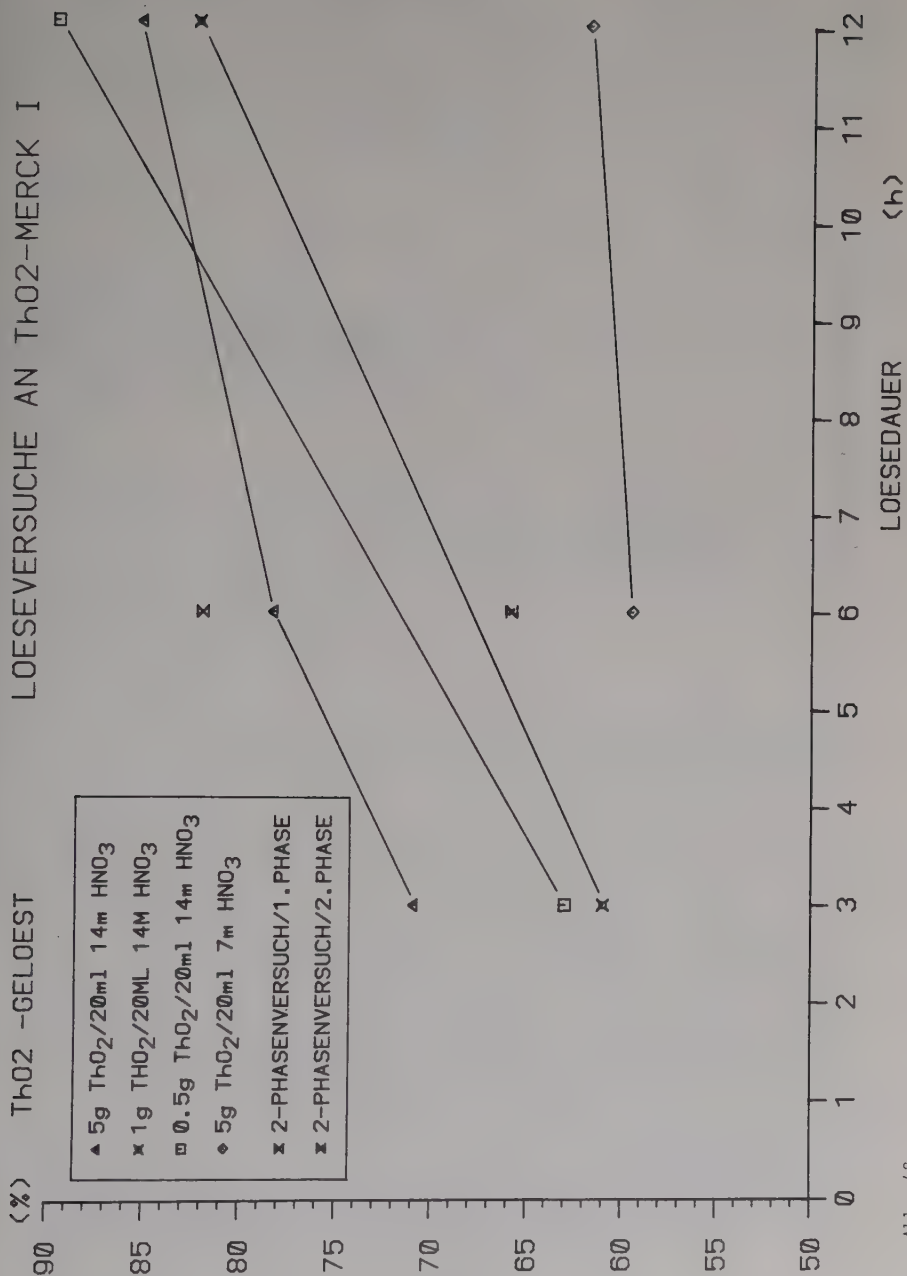


Abb. 42

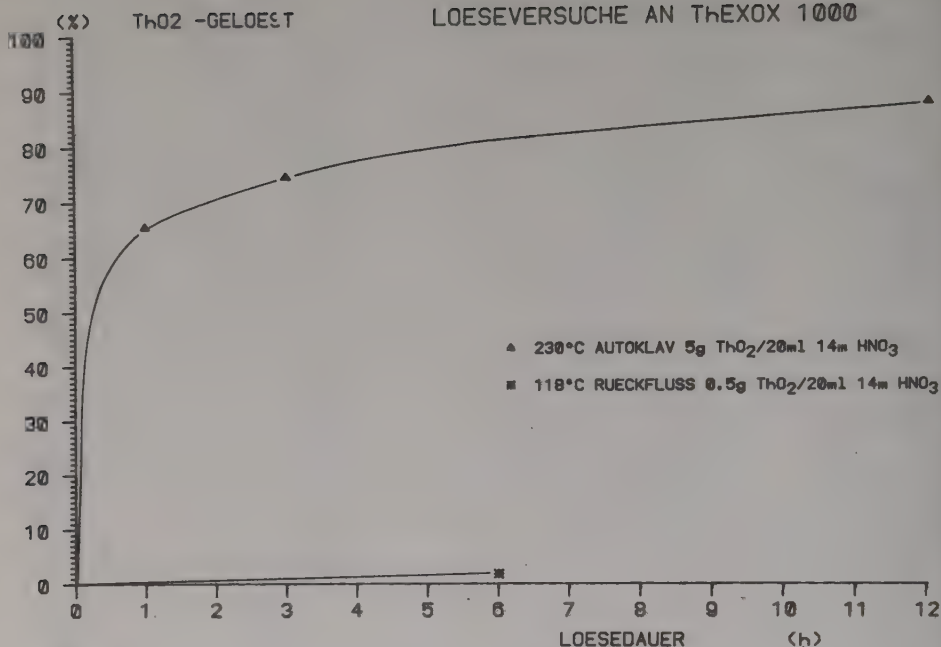


Abb. 43

6.7 Zusammenfassende Bemerkungen zu den ThO₂-Löseversuchen

Für alle untersuchten Oxide zeigte sich ein Verlauf des Auflösevorganges wie er in der Literatur bei Rückflußversuchen beschrieben wird (41, 83). Eine anfänglich hohe Lösegeschwindigkeit (steiler Verlauf der Lösekurven) nimmt allmählich ab, wobei die Lösekurven schließlich in einen flachen bis nahezu horizontalen Verlauf übergehen.

In dieser Versuchsreihe führten die Versuche am Rückfluß bei 118°C nur beim ThEXOX 600 innerhalb tragbarer Lösezeiten zu befriedigenden Auflösungsergebnissen (ca. 60%). Bereits beim ThEXOX 800 und beim ThEXOX 1000 sank die Löslichkeit auf ca. 10% bzw. 2% ab.

Diese Werte wurden auch durch längere Aufschlußzeiten nicht mehr wesentlich verbessert.

Im Gegensatz dazu ging das ThEXOX 800 unter Autoklavenbedingungen bereits vor dem Erreichen der Betriebstemperatur zu etwa 40% in Lösung.

Der anfänglich extrem steile Kurvenverlauf wies erst, nachdem ca. 90% des Ausgangsoxids gelöst waren, eine starke Krümmung in die Horizontale auf. Dies weist auf eine nun stark verringerte Lösegeschwindigkeit hin. Die nach 3h erreichte 97%ige Löslichkeit wurde auch durch weitere 3h Aufschlußdauer nur mehr auf 98.5% erhöht.

ThEXOx 1000 und ThO₂-Merck wiesen ähnlichen Kurvenverlauf auf: Die anfängliche Lösegeschwindigkeit war jedoch wesentlich verringert, wobei die Lösekurve mit kleiner Steigung verlief.

Vollständige Auflösung des Ausgangsoxids binnen 3h Aufschlußdauer im Autoklaven erfolgte bei einer 5g Probe des ThEXOx 600 (vergl. Rückflußversuch bei 118°C). Auch bei Vergrößerung der Charge auf 10g Oxid / 20ml 14m Lössesäure löste sich das Oxid innerhalb von 3h ohne Rückstand auf.

Drucklöseversuche mit unterschiedlichem Verhältnis Oxid / Lössesäure wurden auch an den Oxiden ThEXOx 800 und ThO₂-Merck durchgeführt:

So löst sich die 10g Probe von ThEXOx 800 in 20ml 14m HNO₃ nahezu zum gleichen Prozentsatz (97.8 %) wie die 5g Probe (98.5 %) unter sonst gleichen Bedingungen (6h, 230°C). Lediglich die 0.5g Probe war bereits nach 3h vollständig gelöst.

Bei den Th-Oxiden ThEXOx 1000 und ThO₂-Merck spielte die Beladung ebenfalls nur eine geringfügige Rolle: Es wurden Autoklavenversuche mit 5g, 1g und 0.5g Oxid jeweils für 3h und 6h Lösedauer angesetzt. Nach 12h Reaktionszeit zeigte die 5g und die 1g Probe nahezu gleiche Löslichkeit, während die 0.5g Probe ein geringfügig besseres Löseergebnis erzielte.

Die durchgeführten 2-Phasen Versuche zeigten, daß eine bereits vorgegebene Th-Konzentration in der HNO₃ keinen gravierenden Einfluß auf das Löseergebnis aufweist. Auch hier ist die beobachtete Abnahme der Löslichkeit beim höher kalzinierten Oxid (Merck) größer als beim ThEXOx 800. Das Thoriumdioxid verhält sich damit gänzlich anders als das früher untersuchte ALKEM-PuO₂ (600°C ex Oxalat), das nahezu keine Löslichkeit mehr in mit Pu(IV)/Pu(VI) beladener HNO₃ besitzt.

Die Untersuchung der ThO₂-Löslichkeit in Abhängigkeit von der Molarität der Lössesäure ergab wieder, daß der Rückgang in der Löslichkeit besonders bei hochgeglühtem Oxid ausgeprägt war. Bei niedrig kalziniertem Oxid war die Löslichkeit in verdünnter HNO₃ im Vergleich zur 14m HNO₃

nur geringfügig reduziert.

6.8 Untersuchungen an den Löserückständen

6.8.1 Allgemeine Eigenschaften

Die nach den Drucklöseversuchen angefallenen ThO_2 -Rückstände waren nach dem Zerkleinern in der Reibschale meist von etwas lockerer Beschaffenheit als die Ausgangsoxide, wenn die Auflösedauer kurz war. Besonders die Rückstände der Rückflußversuche RF 600, RF 800/2 und des Drucklöseversuchs Th26 zeigten diese Eigenschaft.

Bei diesen 3 Proben traten auch bereits beim Auswaschen mit Methanol Probleme beim Zentrifugieren auf, da milchige, schwer zentrifugierbare Suspensionen entstanden. Beim Aufnehmen dieser Oxide in Wasser trat dieser Effekt verstärkt auf. Auch nach langem Zentrifugieren mit einer Kleincentrifuge verblieb eine milchige kolloidale Lösung, die von der gut zentrifugierbaren Komponente abdekantiert wurde. Eine Probe dieser bräunlich opaleszierenden Lösung konnte mit wenig HNO_3 geflockt werden. Nun ließ sich die Lösung leicht zentrifugieren.

Ohne Salpetersäure-Zusatz entstand erst mit einer Hochleistungszentrifuge (40000 g Beschleunigung) eine klare, farblose Lösung. Der abzentrifugierte ThO_2 -Rückstand bildete nach dem Trocknen eine gelbliche, hornartige Masse. Nach dem Zerreiben in einer Reibschale und der üblichen Vorbereitung wurde die spez. Oberfläche nach BET zu $24.1\text{m}^2/\text{g}$ bestimmt. Die leicht abzentrifugierbare Komponente des Löserückstandes wies nach gleicher Trockenprozedur eine geringfügig höhere Oberfläche von $26.2\text{m}^2/\text{g}$ auf. Beide Komponenten unterschieden sich also nur geringfügig in der spez. Oberfläche.

Die Beobachtung der Kolloidbildung angelöster Thoriumdioxide beim Aufnehmen in Wasser wurde auch in der Literatur beschrieben (86).

6.8.2 Spezifische Oberfläche nach BET

Alle Proben wurden in beschriebener Weise (Kap. 2.9.3) vorbereitet und

vermessen.

Die präparierten Ausgangsoxide wiesen je nach Vorgeschichte erwartungsgemäß stark unterschiedliche spezifische Oberflächen nach BET auf. Die folgende Aufstellung gibt eine Übersicht:

Charge	Spezifische Oberfläche m^2/g
ThEXOX 600	13.8
ThEXOX 800	14.1
ThEXOX 1000	5.8
ThO ₂ Merck I-II	3.0
ThO ₂ Merck III	2.0
ThEXHY 1000	0.3

Die gefundenen Oberflächen sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (83, 85). Allerdings fanden Greiling und Lieser (41) höhere Werte für ihre unter ähnlichen Bedingungen dargestellten Oxide.

Die relativ geringe Oberfläche der bei 600°C kalzinierten Charge ThEXOX 600 ist vermutlich auf eine ungenügende thermische Zersetzung zurückzuführen, die sich auch in der beschriebenen beigebraunen Färbung manifestierte. (Vergl. Kap. 6.6.1).

Bei der Untersuchung der nach den Löseversuchen angefallenen ThO₂-Rückstände zeigte sich, daß die spezifische Oberfläche bereits nach kurzen Aufschlußzeiten im Autoklaven erheblich angestiegen war. Auch durch Rückflußversuche bei 118°C nur geringfügig angelöste Oxide wiesen diesen Effekt auf.

Bei systematischer Untersuchung der nach unterschiedlicher Aufschlußdauer erhaltenen Löserückstände war zu beobachten, daß mit zunehmender Auflösung der Oxide die spezifische Oberfläche wieder abnahm und schließlich einen nahezu konstanten Wert beibehielt.

Das Ausmaß der beobachteten Veränderungen der spezifischen Oberfläche hing stark von der Vorgeschichte des Oxids ab.

So war bei ThEXOX 600 (Rückflußversuch) ein besonders starker Anstieg von anfänglich 13.8 m^2/g auf 55 m^2/g nach 6h Lösedauer festzustellen.

Beim ThEXOX 800 wurde der Oberflächenverlauf sowohl unter Rückflußbedingungen als auch im Autoklaven detaillierter untersucht:

Bereits nach kurzer Aufschlußdauer im Autoklaven stieg die spezifische Oberfläche des Rückstandes erheblich an und fiel beim weiteren Lösen rasch wieder auf niedrigere Werte ab. Beim Lösen am Rückfluß war bei den nach bestimmten Zeiten anfallenden Rückständen zuerst ein allmählicher Anstieg, dann wieder ein langsamer Abfall der spezifischen Oberfläche zu beobachten.

Beim hochgeglühten ThO_2 ThEXHY 1000 war nach einem anfänglichen Anstieg der Oberfläche während der weiteren Auflösung keine gravierende Abnahme der spezifischen Oberfläche zu erkennen. Vielmehr schien diese nach langer Aufschlußdauer geringfügig anzusteigen.

Beim Vergleich des Verlaufs der spezifischen Oberfläche mit der prozentualen Auflösung eines bestimmten Oxids sind deutlich Zusammenhänge erkennbar. So fällt der anfänglich steile Verlauf der Lösekurve (große Auflösungsrate) mit starken Änderungen der spezifischen Oberfläche zusammen, während im horizontalen Verlauf der Lösekurve auch die spezifische Oberfläche nahezu konstant bleibt.

Das rasche, starke Ansteigen der Oberfläche bei niedrig kalzinierten Oxiden wäre so mit dem raschen Auflösen der Bereiche sehr geringer Kristallinität zu deuten, wobei schnell ein oberflächenreiches und feinverteiltes Material entsteht, dessen Oberfläche im weiteren Verlauf des Lösevorgangs wieder abnimmt.

Der Einfluß der Teilchengröße auf die spezifische Oberfläche wurde in einem kurzem Experiment untersucht:

Dabei wurde eine Probe ThEXO 800 in einer Kugelmühle mit Al_2O_3 -Mahlbecher und Mahlkugel innerhalb von 30 Minuten sehr fein zermahlen. Nach dieser Behandlung stieg die Oberfläche jedoch auf nur $16.2 \text{ m}^2/\text{g}$ an.

Es ist daher anzunehmen, daß die beim Lösen beobachtete, temporäre hohe Oberfläche infolge einer großen Porosität auftritt (selektives Herauslösen nichtkristalliner Bereiche).

Bei sehr inertem, hochgeglühtem Material mit nur geringem Anteil an Gitter-Störstellen erfolgt der Angriff der Lösesäure insgesamt langsamer und gleichmäßiger, so daß auch die Oberfläche des Materials keinen erheblichen Veränderungen unterliegt. Die Abbildungen 44 - 49 veranschaulichen die dargestellten Verhältnisse.

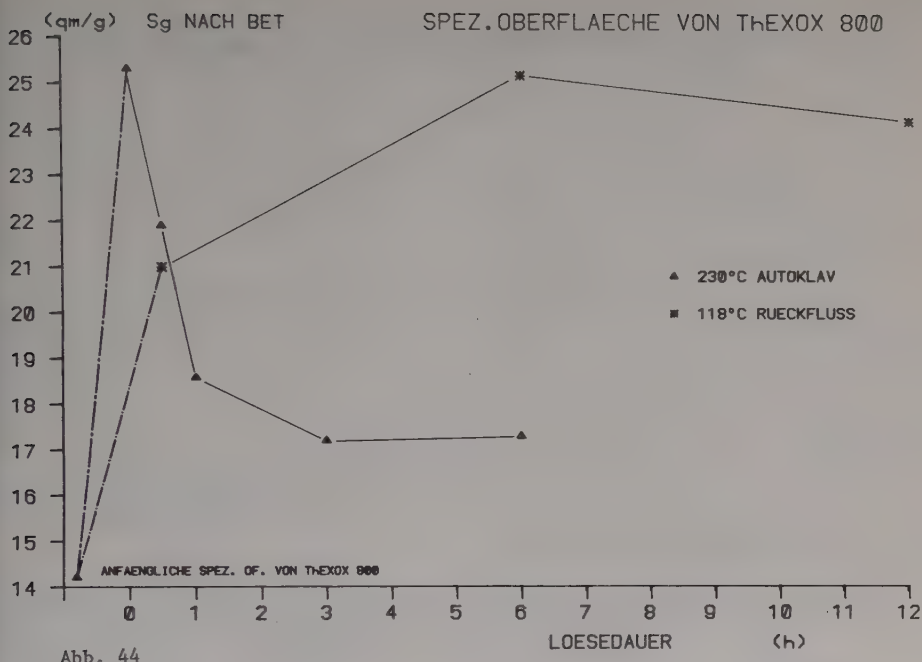


Abb. 44

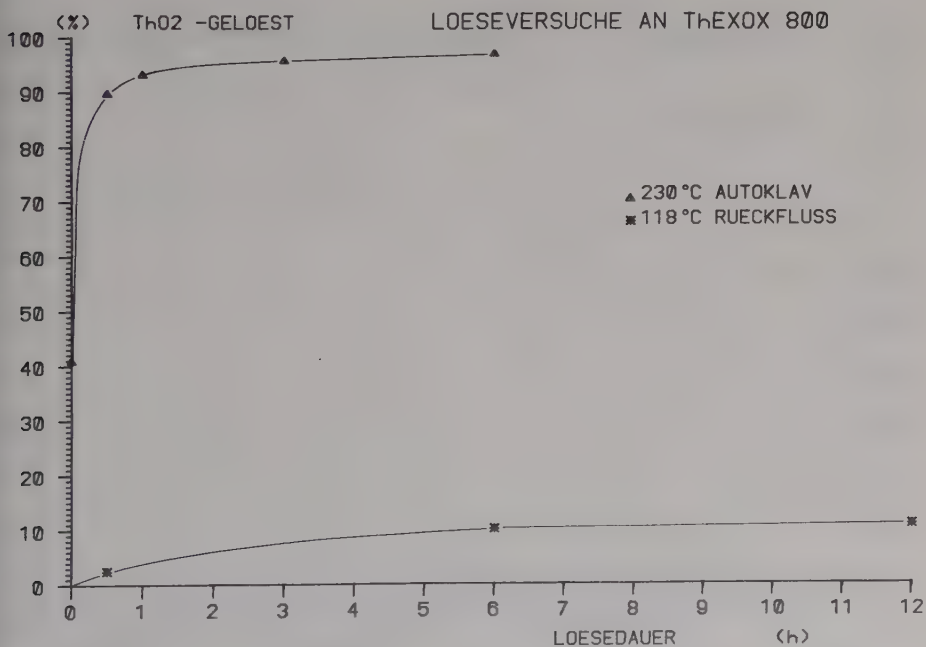


Abb. 45

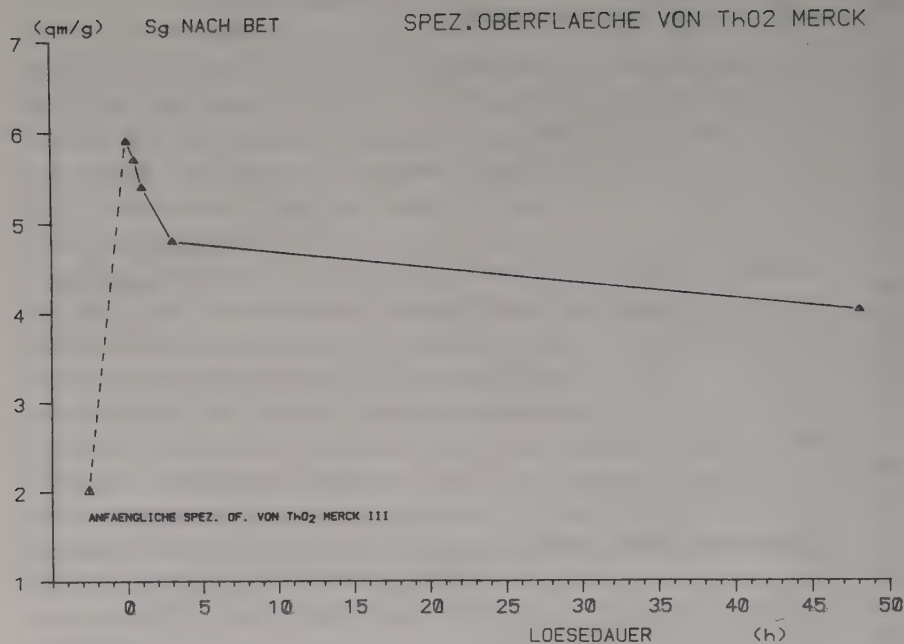


Abb. 46

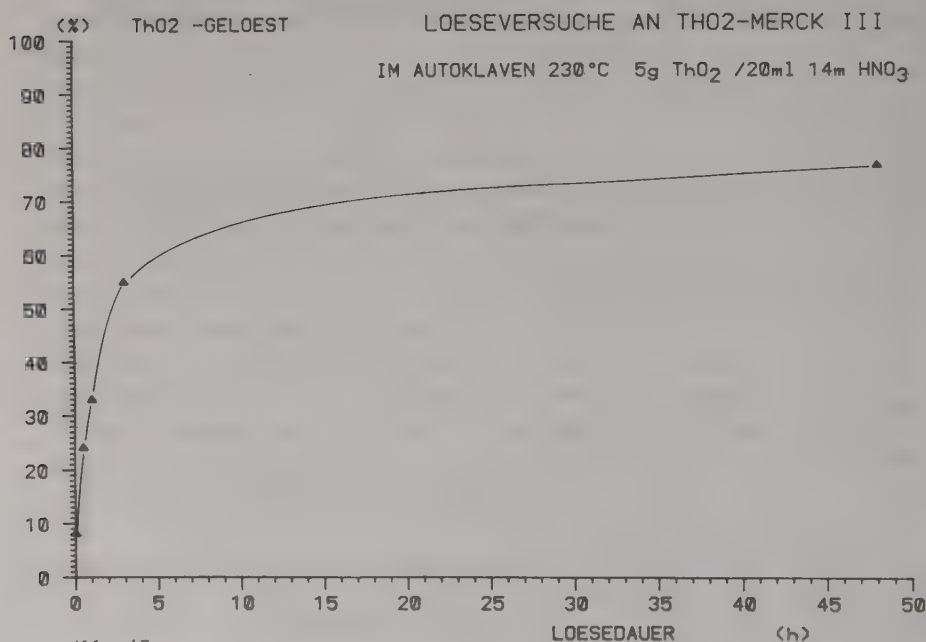


Abb. 47

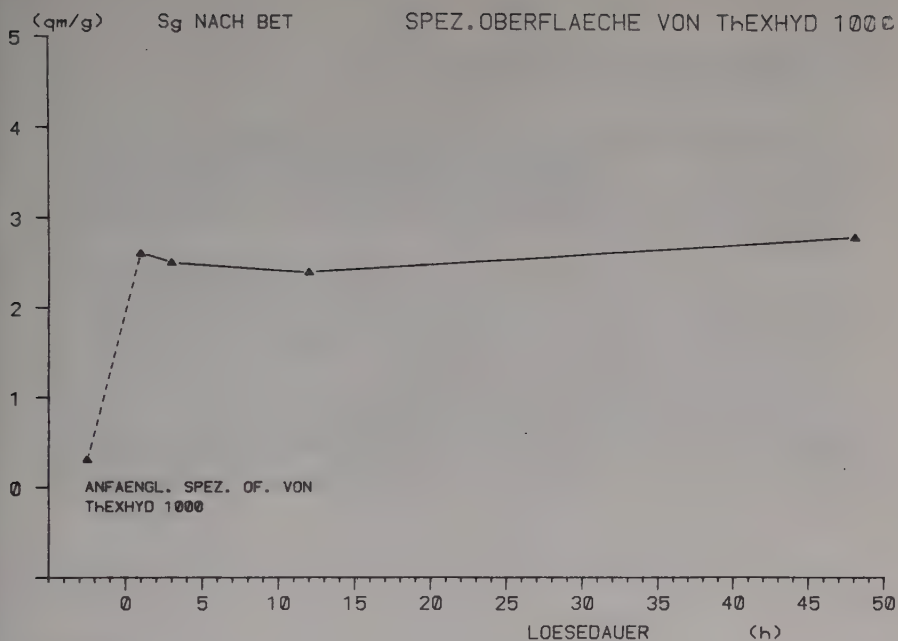


Abb. 48

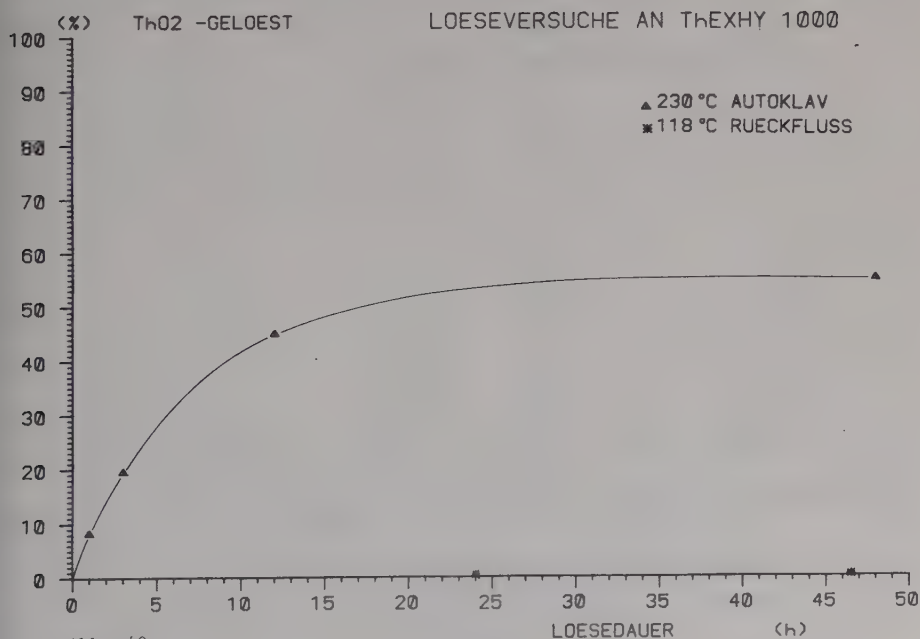


Abb. 49

6.8.3 Röntgenographische Untersuchungen

Da sich der Ordnungsgrad innerhalb eines Kristallgitters auch in der Schärfe der Röntgenstrahl-Reflexe äußert, wurden die präparierten Thoriumdioxide und einige angefallene Löserückstände röntgenographisch untersucht.

Da sich die Schärfe der Reflexe bei Aufnahmen nach Debye-Scherrer nur schwer auswerten läßt, wurden die Untersuchungen an einem neu installierten Hochtemperatur-Diffraktometer bei Raumtemperatur durchgeführt. (Kamera HDK 2.3, Edmund Bühler, Tübingen).

Da das Gerät für kleine Probengrößen ausgelegt ist und eine dementsprechend kleine Proben-Mulde im Probenträger besitzt, traten bei dieser Anordnung im Diffraktogramm auch Probenträgerreflexe von Tantal auf.

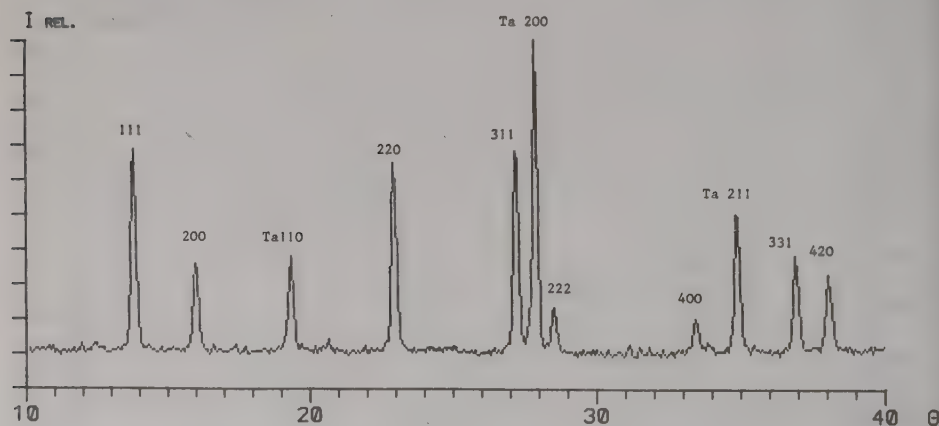
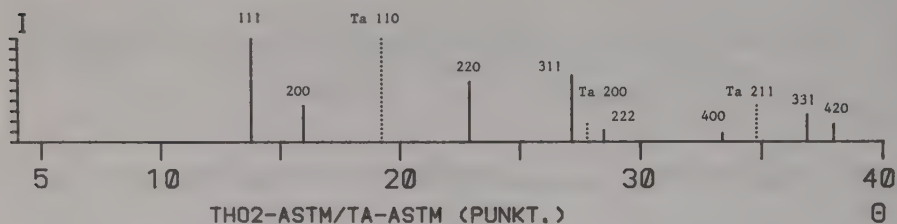


Abb. 50: Strichdiagramm und Diffraktogramm von ThO_2 auf Ta

In der Abbildung 50 ist ein nach ASTM-DATEN theoretisch aufgestelltes Strichdiagramm von Thoriumdioxid und Tantal sowie das von einer Probe ThO_2 (Merck) erhaltene Diagramm abgebildet. Aus dem Diffraktogramm ist die Indizierung der erfaßten Reflexe ersichtlich.

Zur besseren Übersicht wurden die Probenträgerreflexe bei den nachfolgenden Proben an den mit X-gezeichneten Bereichen aus den Diagrammen gelöscht.

Bei der Gegenüberstellung der aus ThEXOX 600, ThEXOX 800, ThO_2 -Merck und ThEXHY 1000 erhaltenen Diffraktogramme ist mit steigender Kalzinierungstemperatur der Oxide deutlich eine erhebliche Zunahme der Reflexschärfe festzustellen (Abb. 51). Diese ist wiederum auf die mit steigenden Kalzinierungstemperatur höhere Kristallinität der Proben zurückzuführen (83).

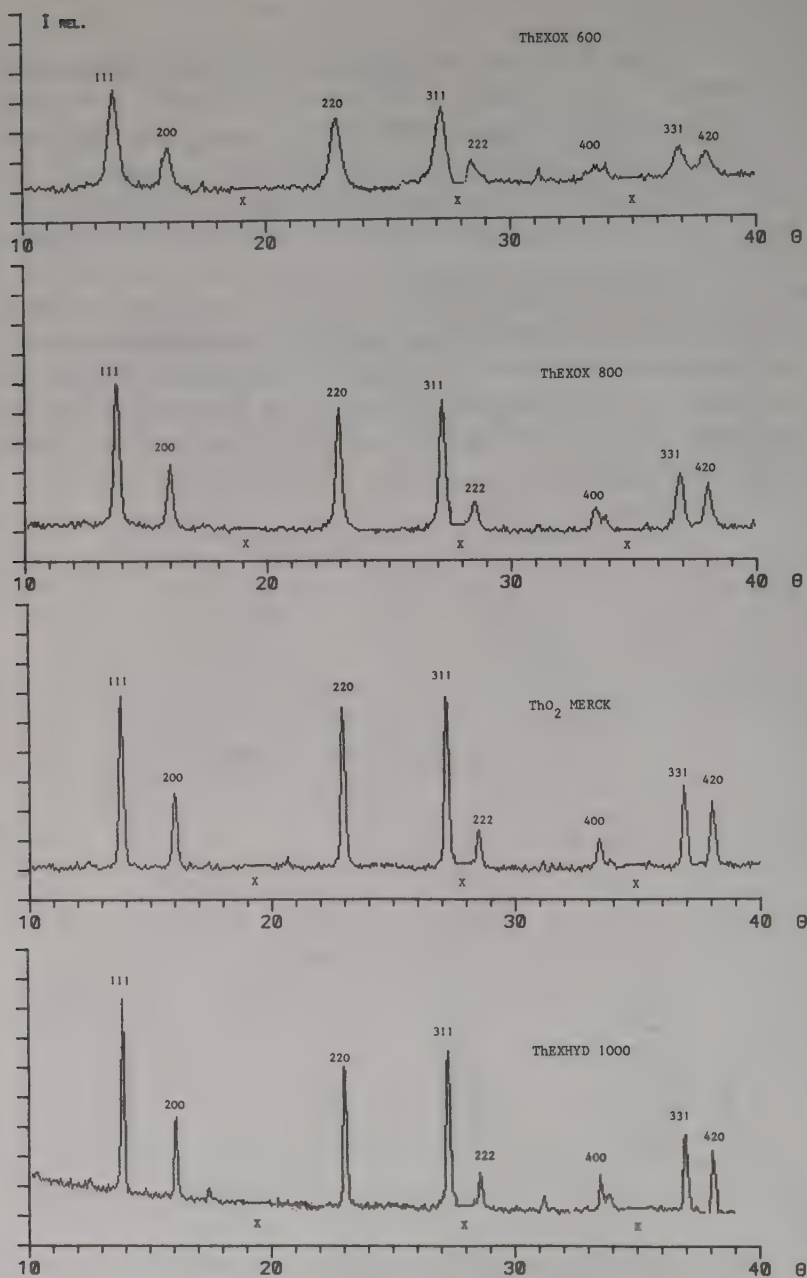


Abb. 51: Diffraktogramme der dargestellten ThO₂-Chargen

Bei der Untersuchung einiger ausgewählter Löserückstände trat überraschenderweise keine Zunahme sondern eine deutliche Abnahme der Reflexschärfen auf.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Schärfe der Röntgenreflexe auch stark von der Teilchengröße der Probe abhängt: So liefern fein verteilte Proben mit Teilchengrößen unter 10^{-4} cm nur mehr verbreiterte bis diffuse Reflexe.

Dies weist auf eine erhebliche Feinverteilung der Kristallite in den Löserückständen hin.

Zum Vergleich wurden wiederum ThO_2 -Proben von ThEXOx 800 und ThEXHY 1000 in einer Kugelmühle 30 Minuten sehr fein zermahlen. Die von diesen gemahlenen Proben erhaltenen Diffraktogramme zeigten ebenfalls ähnliche Peak-Verbreiterungen wie die untersuchten Löserückstände.

Die Abbildung 52 zeigt die Diffraktogramme der Löserückstände von Th 11b (ThEXOx 800 6h bei 230°C gelöst) und RF 600 (ThEXOx 600 6h bei 118°C am Rückfluß).

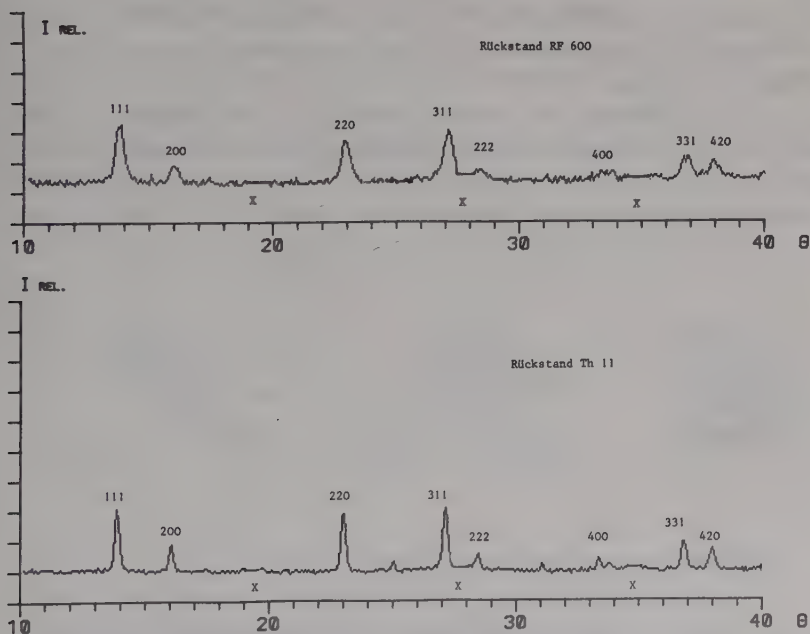


Abb. 52: Diffraktogramme von ThO_2 -Löserückständen

6.9 Modellansatz zur Beschreibung des Lösevorgangs

Aus den gewonnenen Daten läßt sich folgendes Bild des Lösevorgangs ableiten:

Bei den Thoriumoxiden aus Oxalat ist besonders bei niedriger Kalzinierungstemperatur das ThO_2 -Gitter noch nicht vollständig ausgebildet und von zahlreichen Störstellen bzw. Bereichen niedrigerer Kristallinität durchsetzt (83). Diese Bereiche werden als hochenergetische Systeme sehr rasch angegriffen, da hier das sonst für die Lösereaktion positive ΔG schwach negativ wird.

Dabei werden die ThO_2 -Konglomerate stark zerklüftet oder in kleinere Partikel zerlegt, woraus eine hohe spezifische Oberfläche nach BET resultiert. Das nach diesem anfänglich schnellen Löseprozeß anfallende ThO_2 stellt während der weiteren Reaktion zunehmend die schwerlöslichere Oxidkomponente mit hoher Kristallinität dar, die demzufolge nur mehr sehr langsam angegriffen wird.

Durch Angriff der Lösesäure auf besonders exponierte Regionen (z.B. Ecken und Kanten) und deren Auflösung nimmt schließlich die spezifische Oberfläche wieder ab.

Nach längeren Aufschlußzeiten liegt schließlich ein hochkristallines Material vor, welches sich nur mehr extrem langsam löst (nahezu horizontaler Kurvenverlauf). Zu diesem Zeitpunkt bleibt auch die spezifische Oberfläche praktisch konstant.

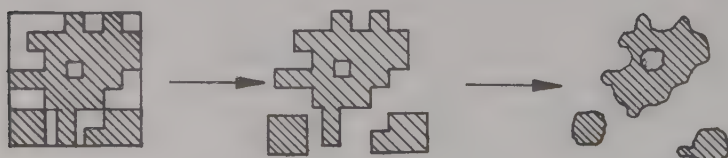


Abb. 53: Modell der Auflösung leicht löslicher Oxide

Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur steigt die Kristallinität an, und die hochkristallinen Bereiche nehmen in ihrer Ausdehnung zu. Somit

wird zunehmend mehr Energie für den Lösevorgang benötigt, und der anfängliche Lösevorgang verläuft weniger rasch.

Dies äußert sich auch darin, daß sich beim sehr schwerlöslichen Oxid ThEXHY 1000 die spezifische Oberfläche nach BET nur sehr geringfügig während des gesamten Löseprozesses ändert, der Angriff auf die Oxidoberfläche in Ermangelung leichter löslicher Bereiche also gleichmäßiger erfolgt.

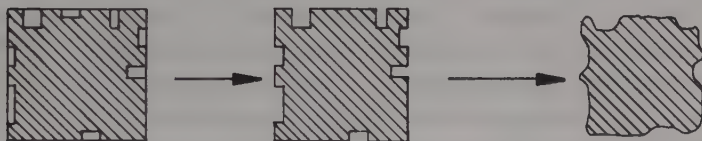


Abb. 54: Modell der Auflösung schwer löslicher Oxide

Durch die stark herabgesetzte Lösegeschwindigkeit nimmt demgemäß auch der in absehbarer Zeit (12h) lösliche Anteil des Oxids ab.

Auf der anderen Seite lösen sich die wenig kristallinen Bereiche im niedrig kalzinierten Oxid unter Drucklösebedingungen so leicht, daß eine geringere Säuremolarität bzw. eine bereits hohe anwesende Beladung mit Thorium-Ionen keine Einbuße in der Löslichkeit bewirkt. Für besser kristalline Oxide kommt jedoch dieser Einfluß zunehmend zum Tragen.

7. Beständigkeit des Plutonium(VI) in salpetersaurer Lösung

Infolge der radiolytisch gebildeten Zersetzungsprodukte von Wasser und Salpetersäure erfolgt in salpetersauren Medien eine mehr oder weniger rasche Autoreduktion des Plutoniums zur Oxidations-Stufe +(IV). Diese Verhältnisse wurden bereits von verschiedenen Autoren mit teilweise abweichenden Ergebnissen untersucht (vergl. Kap. 1.1.2).

Ein Großteil der in der Literatur abgehandelten Arbeiten wurde in extrem verdünnten Pu-Lösungen (10^{-4} - 10^{-2} m Pu) und mit geringer HNO_3 -Konzentration durchgeführt, um die direkte Wechselwirkung der Alpha-Strahlung mit Pu- und Nitrat-Ionen vernachlässigen zu können.

Häufig wurden die Lösungen auch einer externen Gamma-Strahlung exponiert, die jedoch zu anderen Radiolyseprodukt-Ausbeuten führen kann als Alpha-Strahlen. Diese zeigen nämlich eine hohe Ionisationsdichte entlang ihrer kurzen Bahn in der Lösung, wobei die primär gebildeten Radikale im wesentlichen sofort zu molekularen Produkten rekombinieren können. Die geringe Ionisationsdichte bei Beta- oder Gamma-Strahlen entlang der Teilchenspurs führt jedoch, wie erwähnt, hauptsächlich zur Bildung freier Radikale.

Auf Grund der unterschiedlichen Dosis-Leistungen weist auch die Isotopenverteilung einen nicht unbedeutenden Einfluß auf das Verhalten der betreffenden Lösungen auf.

So ist beim reinem ^{239}Pu nur eine verhältnismäßig geringe, spezifische Alpha-Emissionsrate für die Radiolyse des Mediums verantwortlich, während bei der vorliegenden Isotopenverteilung zudem mit einer nahezu fünfzigfach höheren Beta-Emissionsrate des darin enthaltenen ^{241}Pu sowie mit der hohen Alpha- und Gamma-Emissionsrate (60 keV) des daraus anwachsenden ^{241}Am zu rechnen ist.

Für den Vergleich der Autoreduktionsgeschwindigkeit in Lösung mit der in kristallinen Pu-Nitraten erschien es daher gerechtfertigt, die Verhältnisse beim vorliegenden Pu-Isotopengemisch eingehend zu studieren. Die untersuchten Lösungen entstammten nach entsprechender Aufbereitung von PuO_2 -Drucklöseversuchen.

Das darin enthaltene Americium (ca. 1.5%) wurde wegen seiner erheblichen Strahlenbelastung sowie um von reinen Plutoniumlösungen auszugehen, über eine Peroxidfällung des Plutoniums weitgehendst von letzterem

abgetrennt.

7.1 Präparation der Ausgangslösung

7.1.1 Abtrennen des Americiums

Die von Drucklöseversuchen stammenden Pu(IV)/Pu(VI)-Lösungen wurden vereinigt und einer weiteren Autoklavenbehandlung unter Zusatz von 2ml flüssigen N_2O_4 für 4h bei $200^{\circ}C$ unterworfen. Hierdurch konnte eine reine Pu(IV)-Lösung erhalten werden. Die konzentrierte 14m salpetersaure Pu-Lösung (ca. 3.8g Pu-Element, Gamma-Dosisleistung 200 mR/h) wurde durch Verdünnen auf etwa pH 2 eingestellt und anschließend mit einigen ml 35%igem H_2O_2 versetzt, wobei sich ein grauolivgrüner Niederschlag von Plutoniumperoxid bildete. Zur quantitativen Abscheidung des Plutoniumperoxids wurde die Lösung mehrere Tage stehengelassen und dann die überstehende, klare, schwach rosa gefärbte Lösung (Peroxo-Komplexe) vom absedimentierten, feinen Niederschlag abdekantiert. Die restliche Lösung wurde vom Peroxid abzentrifugiert und 1x mit Wasser gewaschen.

Anschließend wurde der Niederschlag in 14m HNO_3 aufgenommen und die Dosisleistung der Lösung nochmals überprüft. Diese betrug nach Abtrennen des Americiums nur mehr ca. 3mR/h, konnte also um den Faktor 70 reduziert werden.

Die salpetersaure Pu-Lösung wurde anschließend mit HNO_3 an einer Destillationsapparatur zur Oxidationsstufe +VI oxidiert. Nach spektralphotometrischer Kontrolle auf quantitatives Vorliegen von Pu(VI) wurde die Lösung durch einen Glasfaserfilter filtriert und mit 14m HNO_3 im Meßkolben auf 25ml aufgefüllt. Der Pu-Gehalt der Lösung wurde coulometrisch zu 112.16mg Pu/ml bestimmt.

7.1.2 Einstellen der Probelösungen

Ausgehend von dieser 14m salpetersauren Pu-Lösung wurden jeweils 5ml Lösung mit einer Pu-Konzentration von ca. 39mg Pu/ml und mit HNO_3 -Konzentrationen von 1,2,3,7 und 14mol/l präpariert. Diese Pu-Konzentration wurde gewählt, um die Ergebnisse mit einer 14m salpetersauren Pu-

Lösung mit 37mg Pu/ml vergleichen zu können, die bereits seit längerer Zeit beobachtet worden war. Hierfür wurde die 14m salpetersaure Probenlösung durch entsprechendes Verdünnen der Stammlösung hergestellt. Die 7m Lösung konnte durch Einstellen mit HNO_3 und H_2O hergestellt werden. Für die schwach sauren Probelösungen wurde jedoch die entsprechende Menge Ausgangslösung unter einer IR-Lampe vorsichtig zur Trockne eingedampft und das feste Nitrat in 1m HNO_3 aufgenommen. Nach erneutem Abdampfen wurde der Rückstand mit der entsprechend molaren HNO_3 aufgenommen und im Meßkolben auf 5ml aufgefüllt.

Eine weitere Serie von Pu-Lösungen wurde auf ca. 90mg Pu/ml eingestellt, wobei zu einer Probelösung zusätzlich 220mg U/ml als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugefügt wurden (Verhältnis Pu : U = 30 : 70; Gesamtschwermetall ca. 310mg/ml). Die HNO_3 Molarität wurde bei beiden Lösungen durch mehrfaches Abdampfen und Aufnehmen in 3m HNO_3 auf 3m eingestellt.

7.1.3 Genaue Bestimmung der HNO_3 -Konzentration

Zur nochmaligen Kontrolle der präparierten Lösungen gegen Ende des Untersuchungszeitraumes wurden Säure-Base Titrations vorgenommen. Hierfür mußte das in den Lösungen vorliegende Plutonium bzw. Uran vorher abgetrennt werden. Als einfachste Methode kam die Abtrennung mit einem Kationen-Austauscher in Betracht. Je nach Säuremolarität der zu titrierenden Lösungen wurden 50 - 350 μl -Proben entnommen. Es wurde eine kleine Austauscher-Säule von etwa 10cm Länge und 7mm Innendurchmesser gefertigt, die mit Lewatit in der H^+ -Form gefüllt wurde. Die eingesetzte H^+ -Form wurde aus der vorhandenen Na^+ -Form (Merck Lewatit) durch Behandlung mit 3m HCl und anschließendem Neutralwaschen bestimmt. Während dieser Prozedur konnte das effektive Flüssigkeitsvolumen der einsatzfertigen Säule zu 2ml bestimmt werden. Die entnommenen Pu-Lösungen wurden direkt auf die Austauscher-Säule pipettiert und die Proben jeweils mit 20ml H_2O nachgespült. Zur Kontrolle des Eluates wurde, nach Durchlauf der 20ml H_2O , das Eluat mit Indikator-Stäbchen (Merck) auf Neutralität geprüft. Schließlich wurde das Eluat mit 3 Tropfen Bromthymolblau-Indikatorlösung versetzt und mit 0.01 N bzw. 0.1 N NaOH bis zum Umschlag von Gelb nach Grün (pH 7) titriert.

Aus den ermittelten Milliäquivalenten H^+ mußten die aus den Pu(IV) bzw. Pu(VI) durch Ionenaustausch freigesetzten H^+ -Äquivalente berücksichtigt werden.



Aus dem coulometrisch bestimmten Pu-Gehalt und dem Pu(IV)/Pu(VI)-Verhältnis wurden die in der Probe enthaltenen Pu-Äquivalente berechnet und vom Ergebnis der Titration subtrahiert.

Es wurden folgende HNO_3 -Konzentrationen ermittelt:

Lösung		Ermittelte HNO_3 - Konzentration	Pu-Konzentration mg Pu/ml
1 m HNO_3		1.03 m	39.4
2 m HNO_3		2.18 m	40.4
3 m HNO_3	ca. 39mg Pu/ml	3.11 m	39.1
7 m HNO_3		7.05 m	38.9
14 m HNO_3		13.6 m	38.7
3 m HNO_3	90mg Pu/ml	3.2 m	89.9
3 m HNO_3	90mg Pu/ml; 220mg U(VI)/ml	2.9 m	88.4

Die präparierten Lösungen wurden in verschlossenen Meßkolben während des Beobachtungszeitraumes gelagert und, je nach Autoreduktionsgeschwindigkeit, in entsprechenden Zeitabständen mit Hilfe der potentiostatischen Coulometrie untersucht. Hierfür wurden pro Analyse, je nach

Pu-Konzentration der Lösung, 75 bzw. 250 Mikroliter-Proben entnommen. Nach quantitativ verlaufener Reduktion wurden die Lösungen zusätzlich spektralphotometrisch untersucht, um das Auftreten von Pu-Polymer sowie von Pu(III) zu erkennen.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Von allen beobachteten Lösungen erwies sich das Pu(VI) in der in 14m HNO_3 angesetzten Probe am beständigsten. Dies ist in gutem Einklang mit der Langzeituntersuchung an einer 14m HNO_3 Pu-Lösung, die sich über einen Zeitraum von 15 Monaten erstreckte. Dabei konnte festgestellt werden, daß der prozentuale Pu(VI)-Anteil der Lösung binnen dieser Zeit von 97,1% Pu(VI) auf 84,5% Pu(VI) abnahm. Dies entspricht einer Autoreduktionsrate von $-0,85\%$ Pu(VI)/Monat bzw. $-0,028\%$ Pu(VI)/d. Der genaue Verlauf ist in der Abbildung 55 dargestellt.

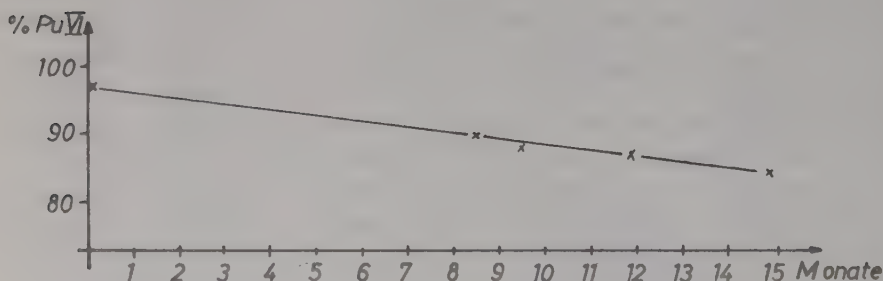


Abb. 55: Autoreduktion einer 14m salpetersauren Pu(VI)-Lösung
(39mg Pu/ml)

Auch die 14m Lösung dieser Versuchsserie zeigte während des Beobachtungszeitraumes von etwa 130 Tagen keine nennenswerte Abnahme des Pu(VI)-Gehaltes ($-0,014\%$ Pu(VI)/d). Die 7m salpetersaure Lösung wies während der ersten 40 Tage Lagerzeit nur eine geringfügige Autoreduk-

tionsrate auf; nach dieser Inkubationszeit erfolgte jedoch eine ähnlich rasche Autoreduktion ($-2.1\% \text{ Pu(VI)/d}$ im linearen Bereich der Kurve) wie sie die schwach salpetersauren Lösungen von Anfang an aufwiesen. Von diesen Lösungen mit geringer HNO_3 -Konzentration wurde das Pu(VI) in der 1m salpetersauren Lösung innerhalb von 26 Tagen quantitativ zu Pu(IV) reduziert (Autoreduktionsrate $-4.1\% \text{ Pu(VI)/d}$). In der 2 bzw. 3 molaren Lösung erfolgte die Reduktion zum Pu(IV) entsprechend langsamer (-2.6% bzw. -1.8 Pu(VI)/d im linearen Bereich).

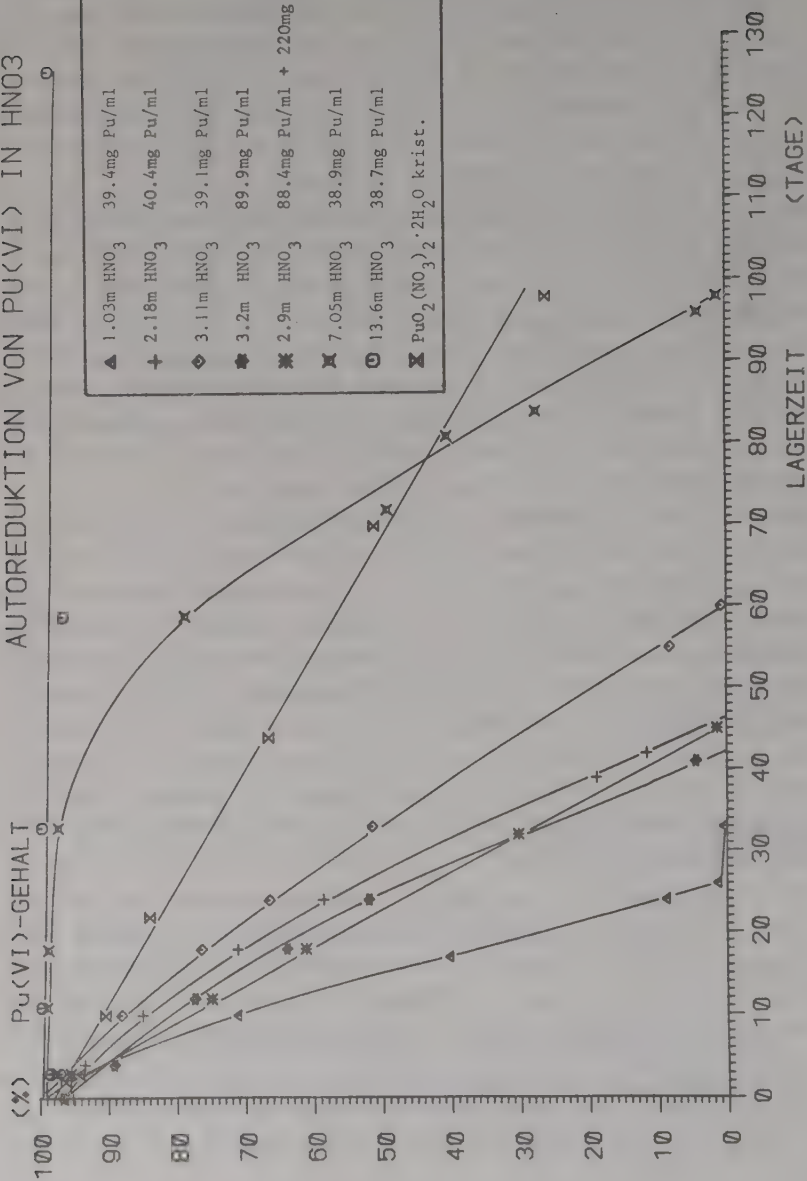
Bei beiden Lösungen mit höheren Pu-Konzentrationen (ca. 90mg/ml) in 3m HNO_3 verlief die Autoreduktion verglichen mit der Probe geringerer Pu-Konzentration etwas schneller ($-2.6\% \text{ Pu(VI)/d}$). Hingegen ergab sich für die Lösung mit zusätzlichem Uran(VI)-Gehalt keine weitere Beschleunigung der Autoreduktionsrate. Die Abnahme des Pu(VI)-Gehalts erfolgte bei fast allen untersuchten Pu-Lösungen dieser Versuchsreihe insbesondere bei fortschreitender Autoreduktion nahezu linear. Lediglich bei der 7m Lösung trat die bereits erwähnte drastische Veränderung des Kurvenverlaufs nach Ablauf einer Inkubationszeit auf.

Im Vergleich dazu beträgt die Autoreduktionsrate von kristallinem $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei fortgeschrittener Autoreduktion ca. $-0.7\% \text{ Pu(VI)/d}$. In keiner der Lösungen trat während des Untersuchungszeitraumes ein Niederschlag auf. Die Lösungen blieben klar, jedoch waren durch den Oxidationsstufenwechsel geringfügige Farbveränderungen im Branton zu beobachten. Bei der 7m salpetersauren Lösung zeigte sich ein Farbwechsel von Braun nach Grün infolge der Bildung des Pu(IV)-Hexanitratokomplexes $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. Bei allen übrigen Lösungen unterblieb die Grünfärbung, da bei der 14m HNO_3 Lösung nahezu kein Pu(IV) gebildet wurde, und der grüne Hexanitratokomplex im schwach sauren Medium unterhalb 4m HNO_3 nicht gebildet wird.

Die Autoreduktion der untersuchten Pu-Lösungen erfolgte nur bis zur Oxidationsstufe +(IV), da eventuell gebildetes Pu(III) gegenüber Luftsauerstoff und HNO_3 nicht beständig ist und wieder zu Pu(IV) autooxidiert wird. Lediglich in der 1m salpetersauren Pu-Lösung ließ sich eine Pu(III)-Konzentration von etwa 1% spektralphotometrisch und coulometrisch nachweisen.

Die vorgefundenen Verhältnisse sind aus der Abb. 56 ersichtlich.

AUTOREDUKTION VON Pu(VI) IN HNO_3



Eine Endinspektion der Lösungen nach ca. 1 Jahr Lagerzeit zeigte keine gravierenden Veränderungen: Bis auf die 1m salpetersaure Lösung zeigten alle Lösungen keinen Niederschlag. In der 1m HNO_3 -Lösung war jedoch ein grünlicher Schlamm als Bodenkörper entstanden. Dieser wurde abzentrifugiert und 3 mal mit Methanol gewaschen. Nach Lufttrocknung wurde von dem nun körnigen, dunkelgrünen Pulver eine Debye-Scherrer Aufnahme angefertigt. Dabei zeigten sich deutlich stark verbreiterte, diffuse Reflexe, die im Linienmuster jedoch dem Plutoniumdioxid entsprachen. Dies ist typisch für ausgeflocktes Plutonium-Polymer, welches beim Altern langsam die Struktur von PuO_2 annimmt. (Vergl. Kap. 1.1.1)

Die überstehende, klare, bräunliche Lösung wurde coulometrisch untersucht, wobei sich eine Pu-Konzentration von 31mg Pu/ml ergab. Die Abnahme der Pu-Konzentration in Lösung läßt sich anhand der Bildung des grünen, unlöslichen Festkörpers von Pu-Polymer erklären. Die spektral-photometrische Analyse der überstehenden Lösung wies jedoch kein kolloidal in Lösung vorliegendes Pu-Polymer auf. Ein erhöhter Gehalt von Pu(III) konnte weder spektralphotometrisch noch coulometrisch nachgewiesen werden.

Die radiolytische Autoreduktion von Pu(VI) erfolgt in der Regel über die Oxidationsstufe Pu(V) (28, 29, 36), wobei nur bei sehr geringer HNO_3 -Konzentration stationäre Konzentrationen von Pu(V) nachgewiesen werden können. In salpetersaurer Lösung tritt vielmehr durch Disproportionierung des Pu(V) rasch Pu(IV) auf.

Die experimentell gefundenen Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit Arbeiten in der Literatur überein; so geht deutlich der Einfluß der HNO_3 -Konzentration auf die Autoreduktionsrate hervor. Nach Vladimirova et al (28) ist für den Rückgang der Autoreduktion mit zunehmender HNO_3 -Konzentration neben den in Kap. 1.1.2 genannten Reaktionen auch die Reaktion der beiden radiolytisch gebildeten Reduktionsmittel H_2O_2 und HNO_2 verantwortlich:



In weiterer Übereinstimmung konnte die Zunahme der Autoreduktionsrate mit der Pu-Konzentration beobachtet werden.

Allerdings scheint der die Autoreduktion beschleunigende Einfluß von

zusätzlichen Nitrat-Ionen, der u.a. in verdünnten Pu-Lösungen ($7 \cdot 10^{-3} \text{ m Pu}$) bei pH 3 beobachtet wurde, bei Lösungen der hier untersuchten Spezifikation (90mg Pu/ml + 220mg U(VI)/ml in 3m HNO_3) nicht aufzutreten (29).

Vergleichbare Autoreduktionsraten von salpetersauren Pu(VI)-Lösungen ergeben sich aus den Angaben von Byrne (87): So wurde z.B. eine 3m salpetersaure Pu(VI)-Lösung (Pu-Gehalt: 146 mg/ml) bei einem Anfangsgehalt von 46% Pu(VI) innerhalb von 27 Tagen bis auf 2,5% Pu(VI) reduziert.

Eine neuere Arbeit von Keane und Navratil (88) beschreibt das Verhalten unterschiedlich stark salpetersaurer (0.9 - 10m) Pu-Lösungen (7.2 - 8.4 mg Pu/ml). Es werden u.a. Reduktionsraten von $-0.35\% \text{ Pu(VI)/d}$ (0.9m HNO_3) bzw. $-0.2\% \text{ Pu(VI)/d}$ (2m HNO_3) angegeben. Die Autoren beobachteten innerhalb von 20 Tagen keine Veränderungen in den 7 - 10 molar salpetersauren Lösungen.

S. Vogler et al. (45) beschreiben die Autoreduktion einer 1.35m Pu-Lösung (323 mg/ml) in 3m HNO_3 , deren anfänglicher Pu(VI)-Gehalt ca. 63% betrug.

Dieser fällt nach 90 Tagen linear auf Null ab (Autoreduktionsrate $-0.72\% \text{ Pu(VI)/d}$). Diese relativ geringe Autoreduktionsrate ist infolge der relativ geringen spezifischen Aktivität der untersuchten Plutoniumlösung erklärbar (hauptsächlich ^{239}Pu), die die Autoren zu $4.77 \cdot 10^{10}$ Zerfälle/min * ml angeben.

In den Probelösungen der vorliegenden Arbeit (39mg Pu/ml) errechnet sich hingegen bereits eine Alpha-Emissionsrate von $1.38 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ in dieser relativ verdünnten Lösung. Dies führt zu einer Energieproduktion durch Alpha-Zerfall von 0.2 mW/ml zuzüglich 0.03 mW durch den Beta-Zerfall von ^{241}Pu . Dadurch werden die generell höheren Autoreduktionsraten dieser Lösungen verständlich.

8. Präparation und Analytik von Pu(VI)-Nitraten und Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten

Die in der Literatur vorliegenden Daten über feste Plutoniumnitratre sowie über definierte U(VI)/Pu(VI)-Mischnitratre sind im Vergleich zur Chemie des Plutoniums in Lösung nur in mäßiger Anzahl vorhanden. Gerade feste Pu-Nitratphasen bieten sich als Transport- und Lagerform für Plutonium sowie für U/Pu-Mischbrennstoffe an. Bisher wurden hierfür salpetersaure, hochkonzentrierte Pu-Lösungen sowie PuO₂ eingesetzt. Beide Systeme weisen jedoch für diesen Zweck erhebliche Mängel auf: So bringt der Transport von gelöstem Pu im Falle von Leckagen durch Korrosion oder Beschädigung des Behälters die Gefahr des Auslaufens und Versickerns des Plutoniums mit sich. Außerdem können in den Lösungen (Moderator) durch Ausbildung Pu-haltiger Festkörper (Auskristallisieren des Pu-Nitrates bzw. der Radiolyse-Abbauprodukte) Kritikalitätsrisiken entstehen. PuO₂ ist jedoch infolge seiner Schwerlöslichkeit unbequem zu handhaben, da es vor der Weiterverarbeitung erst wieder aufgeschossen werden muß.

Demzufolge erschien es interessant, die Präparation definierter Pu- bzw. U/Pu-Nitratphasen durchzuführen und deren physikalisch-chemische Eigenschaften zu studieren. Weiterhin bestand großes Interesse in Bezug auf das Langzeitverhalten der dargestellten Nitratre (Autoreduktion von Pu(VI), Löslichkeit in H₂O und HNO₃, Radiolysegesamentwicklung).

8.1 Präparation der Ausgangs-Lösungen

Für die Herstellung von Plutonium(IV)- bzw. Plutonylnitraten sowie von U(VI)/Pu(VI)-Mischnitraten wurden durchweg stark salpetersaure Pu-Lösungen aus Drucklöseversuchen verwendet, da das Plutonium(VI) im stark salpetersauren Medium bezüglich der Autoreduktion hinreichend stabil ist (vergl. Kap. 7.2). Zur Abtrennung des Americiums wurde für einige Präparationen eine Peroxidfällung durchgeführt. Anschließend mußte nach dem Auflösen des Plutonium(IV)-Peroxids eine Oxidation mit 14m HNO₃ in der Schmelze zum Pu(VI) erfolgen (vergl. Kap. 2.10.2). Das Vorliegen von reinem Pu(VI) wurde spektralphotometrisch überprüft. Die

hochkonzentrierte Pu(VI)-Lösung wurde anschließend von eventuell gebildetem PuO₂ abzentrifugiert, im Meßkolben mit 14m HNO₃ aufgefüllt, und der Gehalt der Lösung coulometrisch bestimmt.

8.2 Darstellung von Plutonylnitrat

Für die Präparation von Plutonylnitrat wurden 14m salpetersaure Pu(VI)-Lösungen unter einer IR-Lampe eingengt, wobei zur Beschleunigung ein schwacher Druckluftstrom über die Oberfläche der Lösung geblasen wurde. Nach Abdampfen der Hauptmenge der Salpetersäure wurde der Luftstrom abgestellt und vorsichtig weitererhitzt. Die IR-Lampe wurde entweder bei beginnender Kristallisation oder beim Erreichen einer genügend hohen Pu-Konzentration ausgeschaltet. Hierfür wurde der Ausgangspegel der Lösung vor dem Eindampfen mittels eines Marker-Stiftes gekennzeichnet. Durch Beobachtung des Flüssigkeitsspiegels während des Eindampfvorganges konnte so bei bekannter Ausgangskonzentration die jeweils vorliegende Konzentration der Lösung überschlagsmäßig ermittelt werden. Je nach Aufkonzentration der Pu(VI)-Lösung beim Einengen kristallisierten die Lösungen teilweise bzw. vollständig aus. In den meisten Fällen wurde jedoch eine nur teilweise Kristallisation angestrebt, da hierbei bezüglich der Hydratstufe ein homogener zusammengesetztes Nitrat sowie das Entstehen von besser ausgebildeten Kristallindividuen zu erwarten war. Aus der Mutterlauge wurden jeweils die am besten ausgebildeten Exemplare mittels eines Ösen-Löffels entnommen. Dann wurde die dunkelbraune Mutterlauge weitgehend abpipettiert und die feuchten Kristalle im Kristallisationsgefäß locker ausgebreitet. Anschließend wurde entweder in einer Trockenapparatur im Luftstrom (Abbildung 57) oder in einem Gefäß bei Normaldruck über NaOH-Plättchen getrocknet.

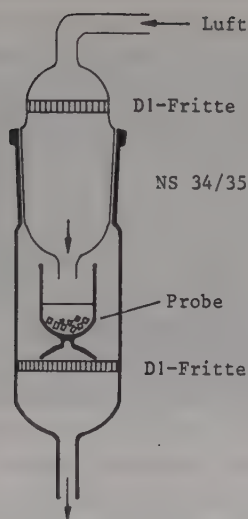


Abb. 57: Trockenapparat zum Trocknen von Kristallen und zum Eindunsten von Lösungen bei Raumtemperatur

NaOH-Plättchen wurden als Trockenmittel verwendet, da NaOH ähnlich wie CaCl_2 bezüglich Wasser ein sehr mildes Trocknungsmittel darstellt, wodurch der Kristallwassergehalt der Nitratphasen nur wenig tangiert wird, jedoch physikalisch anhaftende HNO_3 der Mutterlauge binnen kurzer Zeit absorbiert wird.

Von den isolierten Kristallen wurden bei jeder durchgeführten Plutonylnitrat-Präparation Debye-Scherrer Röntgenaufnahmen angefertigt. Dabei zeigte sich, daß unter den beschriebenen Präparationsbedingungen zwei unterschiedliche Nitratphasen entstehen können. Bei der einen Substanz handelt es sich um flache, rechteckige Tafeln von gelbbrauner Farbe, die zunächst nicht röntgenographisch identifiziert werden konnten. Die andere auf diese Weise präparierte Verbindung wurde in Form von meist länglichen, verwachsenen Kristallen von deutlich rotbrauner Farbe erhalten. Die Substanz entsprach röntgenographisch dem Uranyl nitrat-

Trihydrat. Die genauen Bedingungen, bei denen aus 14m HNO_3 jeweils die eine oder andere Verbindung erhalten wurde, konnte trotz mehrfacher Ansätze nicht eindeutig geklärt werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß die gelbbraunen Tafeln, die später als Plutonylnitrat-Dihydrat identifiziert werden konnten, durch Kristallisation aus der noch heißen, stark salpetersauren Mutterlauge entstehen.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Kristallisation von Plutonylnitrat aus rauchender HNO_3 (21m) untersucht. Eine 14m salpetersaure Pu(VI)-Lösung wurde zunächst unter einer IR-Lampe vorsichtig bis zur Trockne eingedampft und mit rauchender Salpetersäure (Merck min. 98% HNO_3) aufgenommen. Die gelbbraune, klare Lösung wurde anschließend wieder solange vorsichtig eingeengt, bis beim Abkühlen Kristallisation erfolgte. Es schied sich ein zusammenhängender Kristall-Bodenkörper ab, der aus zahlreichen glänzend gelbbraunen, quadratisch bis rautenförmigen Tafeln oder Säulen bestand. Das Kristallkonglomerat wurde von der gelbbraunen Mutterlauge abgetrennt und auf Filterpapier vorsichtig trockengewälzt. Die gesamte Kristallmasse wurde anschließend unter einem Operationsmikroskop photographiert (Abb. 58).

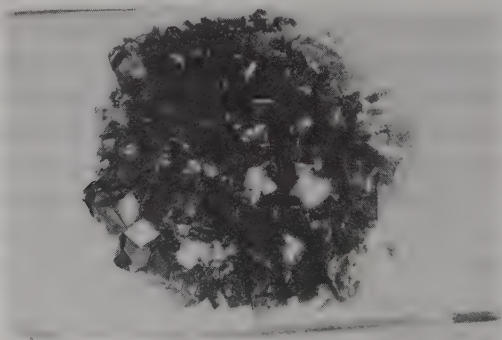


Abb. 58: Kristallkonglomerat des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ausschnitt 14x9,5mm).

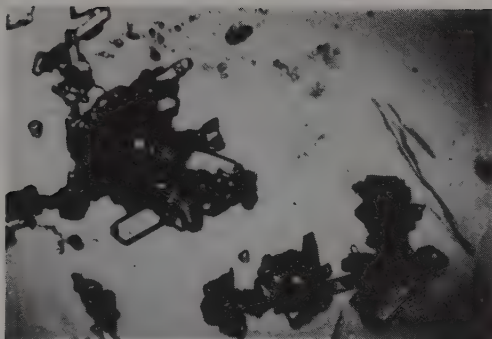


Abb. 59: Kleinere Einzelkristalle von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter dem Mikroskop im polarisierten Licht (Bildausschnitt $1 \times 0,7\text{mm}$).

Von einer kleinen Probe wurde nach gründlichem Zerreiben eine Debye-Scherrer Pulveraufnahme angefertigt, die die Dihydrat-Struktur bestätigte. Eine weitere Probe von 34mg wurde an der DTA untersucht, wobei sich ebenfalls das für das Dihydrat typische Thermogramm ergab (vergl. Kap. 8.3.1). Der Plutoniumgehalt der Verbindung wurde aus dem DTA-Rückstand gravimetrisch zu 55.76% bestimmt; der theoretische Wert für das Dihydrat beträgt 55.50% Pu. Die beobachteten Verhältnisse sind analog zum $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches ebenfalls aus rauchender HNO_3 kristallisiert werden kann (89, 90).

Zu Vergleichszwecken wurde auch das zum $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ homologe Neptunynitrat-Trihydrat präpariert. Hierfür wurde in analoger Weise eine 14m salpetersaure Np(VI)-Lösung unter der IR-Lampe bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Die ausgeschiedenen, violettroten Kristalle wurden von der Mutterlauge abgetrennt und über NaOH-Plättchen getrocknet. Das Vorliegen der Trihydrat-Stufe konnte röntgenographisch sowie durch DTA bestätigt werden.

In weiteren Versuchen wurden 14m salpetersaure Pu(VI)-Lösungen durch Überleiten eines Luftstromes bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden soweit eingedunstet, bis sich dunkelrotbraune Kristalle von Plutonylnitrat-Trihydrat abschieden. Es ist daher anzunehmen, daß durch Eindunsten bei Raumtemperatur aus 14m salpetersaurer Pu(VI)-Lösung generell das Trihydrat erhalten wird. Plutonylnitrat-Trihydrat ist in normaler Raumluft gut beständig und neigt innerhalb von Stunden weder zum Verwittern noch zum Zerfließen der Substanz. Es kann daher angenommen werden, daß es sich hierbei um eine sehr beständige Hydratstufe im Plutonylnitrat-System handelt. Die Kristalle beginnen jedoch in einer mit Wasserdampf bei Raumtemperatur gesättigten Atmosphäre rasch zu zerfließen und lösen sich schließlich vollständig auf.



Abb. 60: Charakteristische Kristalllexemplare des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
(Bildausschnitt 14 x 9,5mm).

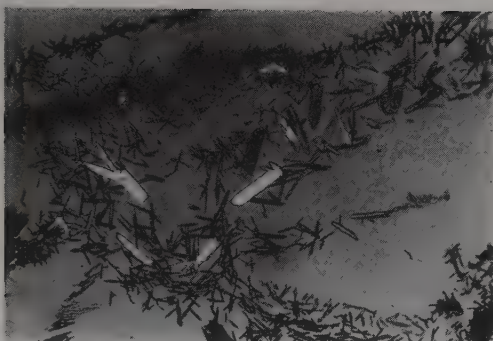


Abb. 61: Kristalle des Plutonylnitrat-Trihydrats, die durch Abschrecken einer heißen, gesättigten 14m salpetersauren Pu(VI)-Lösung erhalten wurden, im polarisierten Licht (Ausschnitt 1 x 0.7 mm).

Unter den obig angegebenen Bedingungen konnte aus HNO_3 weder beim Eindampfen unter der IR-Lampe noch beim Eindunsten bei Zimmertemperatur das Plutonylnitrat-Hexahydrat erhalten werden. In der Literatur (91, 92) wird jedoch die Darstellung des Hexahydrats durch Eindampfen bzw. Eindunsten über P_2O_5 von salpetersaurer Pu(VI)-Lösungen beschrieben. Da sowohl beim Eindunsten über P_2O_5 als auch beim Eindampfen aus schwach salpetersauren Lösungen hauptsächlich das Wasser entfernt wird, dürfte die Kristallisation des Nitrates in beiden Fällen schließlich aus erheblich aufkonzentrierter HNO_3 erfolgen. Allerdings sind aus beiden Zitaten keine genaueren Angaben hinsichtlich Ausgangskonzentrationen von HNO_3 und Pu zu entnehmen, so daß sich die hier beschriebenen Resultate mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen nicht eindeutig vergleichen lassen.

Um dennoch das Plutonylnitrat-Hexahydrat zu erhalten, wurde davon ausgegangen, daß die Kristallisation bei Raumtemperatur nach schonendem

Eindunsten aus schwach salpetersaurer Lösung erfolgen sollte.

Zu diesem Zweck wurde eine 14m salpetersaure Pu(VI)-Lösung unter einer IR-Lampe eingedampft und der Kristallkuchen ausgewogen (1.592g).

Anschließend wurde das so erhaltene Pu(VI)-Nitrat in 1.2 ml 1.5m HNO_3 aufgenommen und bei Raumtemperatur zu einer klaren, dunkelbraunen Lösung aufgelöst. Über diese Lösung wurde bei Raumtemperatur zum Abdunsten ein Luftstrom geleitet. Die Parameter dieser Präparation wurden dabei so gewählt, daß nach Abdunsten etwa der Hälfte des Lösungsmittels mit Festkörperbildung durch Übersättigung zu rechnen war. Da beim Abdunsten von verdünnter HNO_3 die Säure aufkonzentriert wird, wurde auf diese Weise erreicht, daß die Kristallisation aus etwa 3m HNO_3 erfolgte.

Über Nacht hatten sich große, dunkelrotbraune, längliche, säulenartige Kristalle in einer schwarzbraunen Mutterlauge gebildet. Die Mutterlauge wurde von den glänzenden Kristallen abpipettiert und letzte Reste mit dem Filterpapier abgetupft. Beim Versuch die Kristalle weiter im Luftstrom (Raumluft) zu trocknen, zeigte sich bereits nach 1h an den zum Luftstrom hingewandten Seiten der Kristalle starke Verwitterung: An der Kristalloberfläche hatte sich ein trockenes, feines, rosafarbenes Pulver gebildet, welches sich vom übrigen Kristall abklopfen ließ und eindeutig röntgenographisch als Plutonylnitrat-Trihydrat identifiziert werden konnte.

Ein optisch noch unveränderter Kristall wurde zur Anfertigung einer Debye-Scherrer Aufnahme verwendet. Bei der Auswertung war aus dem Linienmuster zu erkennen, daß ein Gemisch von 2 Phasen vorlag, von denen sich der Hauptanteil mit dem Uranylnitrat-Hexahydrat als identisch erwies. Die zweite Komponente entsprach dem bereits bekannten Plutonylnitrat-Trihydrat. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Hexahydrat des Plutonylnitrats eine äußerst empfindliche Substanz darstellt, die sehr leicht Kristallwasser unter Bildung des Trihydrats abgibt. Ähnliche Beobachtungen am Uranylnitrat-Hexahydrat werden von Smith (95) berichtet. Das nachfolgende Strichdiagramm zeigt das Linienmuster der auf diese Weise erhaltenen Substanz. Die dem $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zugeordneten Reflexe sind punktiert dargestellt.

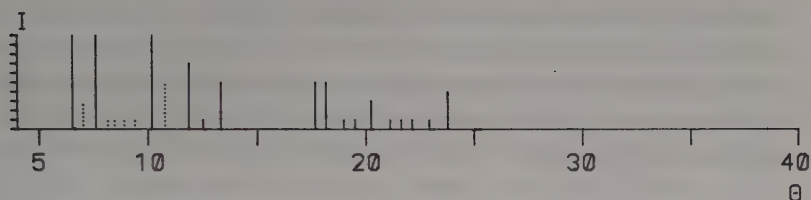


Abb. 62: Strichdiagramm eines Gemisches von Hexa- und Trihydrat

Unverständlich erscheint in diesem Zusammenhang ein Präparationsweg nach Krevinskaia (92), bei dem das Hexahydrat durch Trocknen über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz erhalten wurde. Das nach (92) erhaltene pinkfarbene Hexahydrat weist eine große Tendenz zur Wasseraufnahme auf, wobei über 33%iger H_2SO_4 4 - 5 Mole Wasser pro Mol Plutonylnitrat absorbiert werden, und schließlich über 25%iger H_2SO_4 Auflösung der Substanz erfolgt. Hingegen soll im Vakuum über H_2SO_4 binnen eines Monats ein Wasserverlust von 0.7 Mol H_2O eintreten. Diese Fakten lassen vermuten, daß von Krevinskaia nicht das Plutonylnitrat-Hexahydrat sondern das Trihydrat oder Dihydrat untersucht wurde. Röntgenographische Untersuchungen über die Struktur dieser Nitratphase sind in der zitierten Veröffentlichung allerdings nicht angegeben.

In einem zweiten Präparationsversuch des $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurde ähnlich dem 1. Versuch verfahren: Aus einer 14m salpetersauren $Pu(VI)$ -Lösung wurde zunächst durch Eindampfen zur Trockne festes $PuO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($x = 2-3$) gewonnen. 1.086g dieser Substanz wurden dann in 1ml 1m HNO_3 aufgenommen und die Lösung von eventuellen Schwebstoffen abzentrifugiert. Die klare, dunkelbraune Lösung wurde nun mittels eines kräftigen Luftstroms innerhalb von 3 Stunden soweit eingedunstet, bis die gesamte Lösung infolge Kristallisation "gestockt" war. Beim vorsichtigen Umrühren mit einer Platin-Öse waren mehrere Millimeter große, flache, nadelförmige Kristalle erkennbar, die die gesamte Mutterlauge durchsetzten. Nach der Entnahme eines Kristallhäufchens und dem Abtupfen der braunen Mutterlauge mit Filterpapier war die teilweise leuchtend rote Farbe kleiner Kristalle, die bei größeren Exemplaren in braunrot überging, erkennbar. (Beim ersten Präparationsversuch des Hexahydrates waren infolge des langsameren Eindunstens ausschließlich große, dunkel-

rotbraune, säulenartige Kristalle erhalten worden). Die einzelnen Nadeln waren teilweise büschelartig verwachsen. Die coulometrische Analyse ergab einen Gehalt von 46,7% Pu. Die Abbildungen 63 und 64 zeigen Kristalle des auf diese Weise erhaltenen $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter dem Operationsmikroskop sowie im polarisierten Licht.

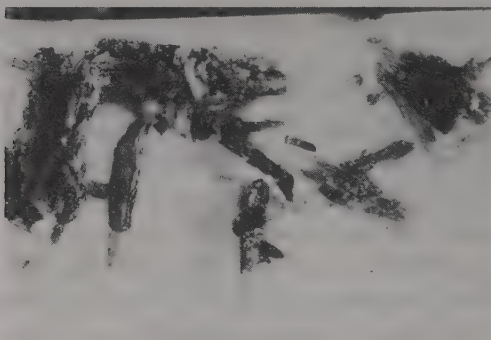


Abb. 63: Kristalle von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Bildausschnitt 14 x 9,5mm).



Abb. 64: $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im polaris. Licht (Bildausschnitt 1 x 0,7mm).

Die gewonnenen Kristalle wurden ohne weiteres Trocknen sofort verschlossen und ein kleiner Kristall rasch in einer Reibschale möglichst fein zerrieben. Das leicht feuchte, kräftig dunkelrosa Pulver ließ sich relativ gut in eine 0.3mm Kapillare transferieren. Die angefertigte Debye-Scherrer Aufnahme zeigte diesmal ausschließlich das dem $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ analoge Linienmuster. Daher konnte vom alleinigen Vorliegen des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen werden.

Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Charakterisierung der dargestellten Plutonylnitrat-Phasen erfolgte durch Vergleich mit den entsprechenden Hydratstufen des Uranylnitrats und Neptunynitrats. Dabei zeigte sich beim $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie beim $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gute Übereinstimmung mit den Linienlagen der entsprechenden Uranylnitrat- und Neptunynitrat-Hydrate.

Nach rechnerischer Verfeinerung konnten die Substanzen analog indiziert und die Gitterkonstanten berechnet werden.

Als Vergleichsmaterial dienten ASTM-Daten sowie die analog präparierten und analytisch definierten Uranylnitrat- und Neptunynitrat-Präparate. Nachfolgende Strichdiagramme zeigen einen Überblick des benutzten Vergleichsmaterials sowie das Diagramm des Plutonylnitrat-Hexahydrats (Abb. 67).

Beim Vergleich der ASTM-Daten mit dem experimentell erhaltenen Strichdiagramm ist zu berücksichtigen, daß die eng benachbarten Reflexe 110 und 011 bzw. 111 und 002 jeweils nur als Einzelreflex bei 6.6 bzw. 7.6 Theta aufgelöst werden konnten.

Aufgrund der zum Uranylnitrat-Hexahydrat analogen Röntgenstruktur ist ein ähnlicher Aufbau der Koordinationssphäre des Plutonyl-Ions anzunehmen, wie er für das Uranylnitrat-Hexahydrat durch Neutronenbeugung bestimmt wurde (102).

Demnach befände sich die Plutonyl-Gruppierung umringt von planar im Sechseck angeordneten Sauerstoffatomen, von denen vier den beiden Nitrat-Gruppen angehören. Die restlichen beiden Sauerstoffatome stammen von den beiden Wassermolekülen der inneren Koordinationssphäre.

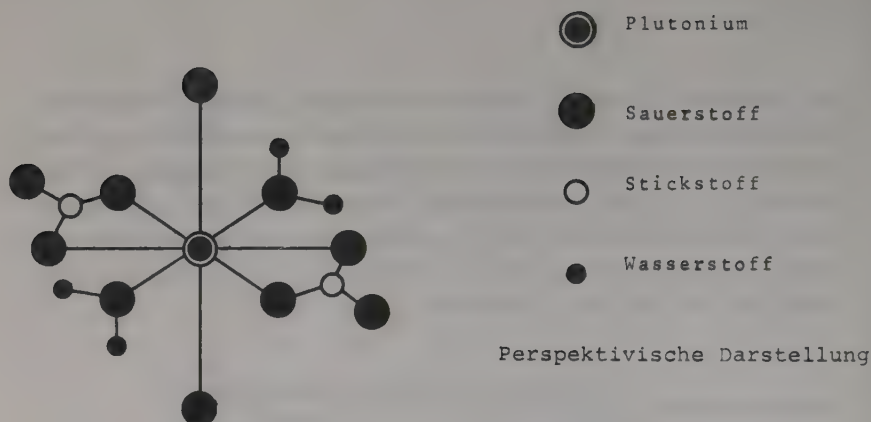


Abb. 65: Anzunehmende Koordination des Plutoniums im Plutonylnitrat-Hexahydrat in Analogie zu (102)

Alle Hydrat-Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrücken untereinander verbunden und bilden senkrecht zur a-Achse unbegrenzte Schichten aus.

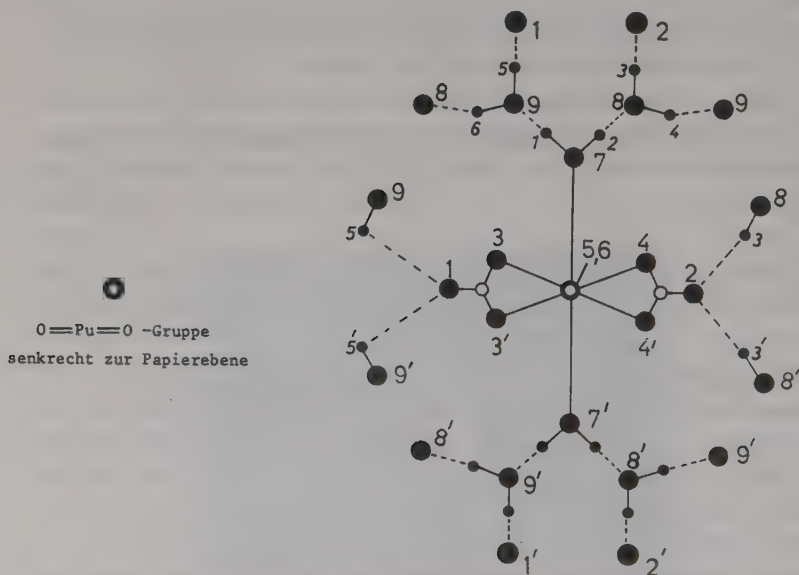


Abb. 66: Anzunehmende Wasserstoffbrücken im Plutonylnitrat-Hexahydrat in Analogie zu (102)

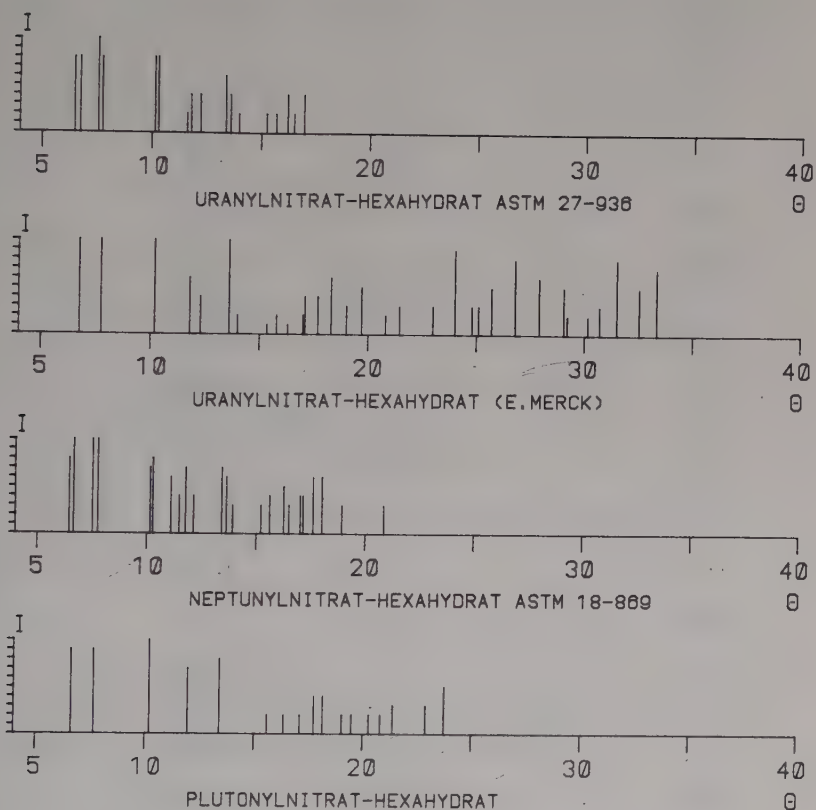


Abb. 67: Vergleich der Hexahydrate

Tab. 17: Röntgendaten von Plutonylnitrat-Hexahydrat

THETA _{OBS.}	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
6.6	9	6.704	6.672	1 1 0
7.65	9	5.788	5.769	1 1 1
10.2	10	4.351	4.352	1 1 2
11.95	7	3.721	3.722	1 2 0
13.4	8	3.325	3.321	1 1 3
15.6	2	2.865	2.871	0 0 4
16.35	2	2.737	2.726	0 2 3
17.1	2	2.621	2.628	2 0 4
17.75	4	2.528	2.526	0 3 1
18.15	4	2.474	2.471	5 1 0
19.03	2	2.363	2.364	4 1 3
19.48	2	2.311	2.309	3 2 3
20.28	2	2.223	2.224	3 3 0
20.8	2	2.17	2.172	1 1 5
21.38	3	2.114	2.116	1 3 3
22.9	3	1.98	1.977	0 2 5
23.75	5	1.913	1.923	3 3 3

Tab. 18: Vergleich der Röntgendaten der Hexahydrate

	a	b	c
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ASTM 27-936 (93)	13.14	8.01	11.43
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ J.C.Taylor (102)	13.20	8.03	11.47
$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ASTM 18-869 (94)	13.25	8.00	11.40
$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13.03	7.77	11.48
$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Gemisch Tri-/Hexahydrat)	13.10	7.96	11.50
=====			
System Orthorhombisch			

Die folgenden Strichdiagramme zeigen den Vergleich zwischen $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

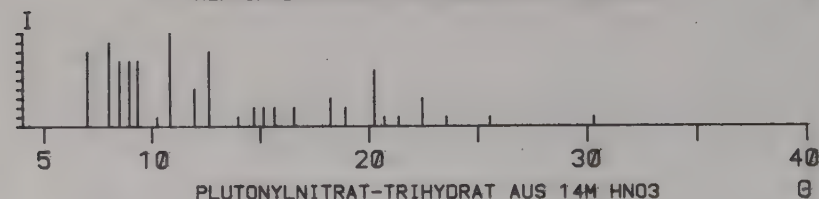
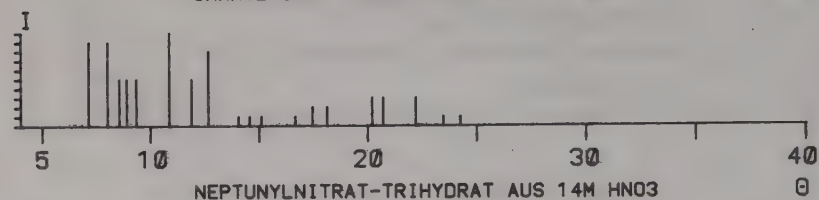
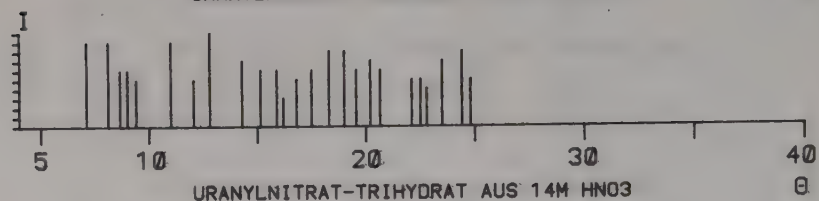
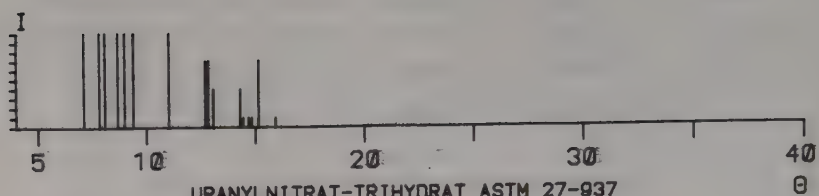


Abb. 68: Vergleich der Trihydrate

Tab. 19: Röntgendaten von Uranylnitrat-Trihydrat aus 14m HNO_3 kristallisiert

THETA OBS.	I	d OBS.	d CAL.	hkl
7.1	9	6.234	6.23	0 1 0
8.1	9	5.469	5.511	0 $\bar{1}$ 0
8.65	6	5.123	5.127	$\bar{1}$ 0 1
9	6	4.926	4.937	1 0 0
9.4	5	4.718	4.702	1 1 $\bar{1}$
11	9	4.038	4.076	$\bar{1}$ 1 0
12.05	5	3.691	3.692	1 1 0
12.8	10	3.478	3.484	$\bar{1}$ 1 1
14.3	7	3.12	3.121	1 $\bar{1}$ 1
15.15	6	2.948	2.945	1 2 $\bar{2}$
15.9	6	2.813	2.819	$\bar{2}$ 0 1
16.2	3	2.762	2.764	$\bar{1}$ 2 0
16.8	5	2.666	2.665	2 1 $\bar{2}$
17.5	6	2.563	2.564	$\bar{2}$ 0 2
18.3	8	2.454	2.453	1 1 1
19	8	2.367	2.369	$\bar{1}$ 2 1
19.55	6	2.303	2.302	0 $\bar{3}$ 1
20.2	7	2.232	2.234	1 3 $\bar{2}$
20.65	6	2.185	2.183	1 $\bar{1}$ 2
22.1	5	2.048	2.038	$\bar{2}$ 2 0
22.5	5	2.014	2.019	1 $\bar{3}$ 1
22.8	4	1.988	1.989	$\bar{2}$ 2 1
23.5	7	1.932	1.935	2 0 1
24.4	8	1.865	1.868	$\bar{3}$ 0 2
24.8	5	1.837	0	-

Tab. 20: Röntgendaten von Neptunynitrat-Trihydrat aus 14m HNO_3 kristallisiert

THETA _{OBS.}	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
7.13	9	6.208	6.256	0 1 0
8	9	5.537	5.567	0 0 1
8.55	5	5.183	5.173	$\bar{1}$ 0 1
8.9	5	4.981	4.977	1 0 0
9.35	5	4.743	4.759	1 1 $\bar{1}$
10.85	10	4.094	4.068	$\bar{1}$ 1 0
11.88	5	3.743	3.743	1 1 0
12.65	8	3.519	3.504	1 1 $\bar{2}$
14.05	1	3.174	3.18	$\bar{1}$ 0 2
14.55	1	3.067	3.07	0 $\bar{1}$ 2
15.1	1	2.958	2.948	1 2 $\bar{2}$
16.66	1	2.688	2.697	2 1 $\bar{2}$
17.45	2	2.57	2.577	1 $\bar{2}$ 1
18.13	2	2.476	2.476	1 1 1
20.2	3	2.232	2.237	1 3 $\bar{2}$
20.7	3	2.18	2.177	1 3 $\bar{1}$
22.2	3	2.039	2.04	$\bar{2}$ 0 3
23.47	1	1.935	1.936	2 3 $\bar{2}$
24.25	1	1.876	0	0

Tab. 21: Röntgendaten von Plutonylnitrat-Trihydrat aus 14m HNO₃ kristallisiert

THETA OBS.	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
7	8	6.323	6.339	0 1 0
8	9	5.537	5.546	0 0 1
8.5	7	5.213	5.219	$\bar{1}$ 0 1
8.95	7	4.953	4.946	1 0 0
9.35	7	4.743	4.758	1 1 $\bar{1}$
10.23	1	4.339	0	* * *
10.83	10	4.101	4.102	$\bar{1}$ 1 0
11.95	4	3.721	3.725	1 1 0
12.63	8	3.524	3.511	0 1 1
13.98	1	3.19	3.201	$\bar{1}$ 0 2
14.7	2	3.037	3.051	0 $\bar{1}$ 2
15.15	2	2.948	2.952	1 2 $\bar{2}$
15.65	2	2.856	2.855	$\bar{2}$ 0 1
16.55	2	2.705	2.707	2 1 $\bar{1}$
18.23	3	2.463	2.462	1 1 1
18.92	2	2.376	2.379	2 2 $\bar{2}$
20.25	6	2.226	2.23	2 1 0
20.7	1	2.18	2.174	0 $\bar{3}$ 2
21.35	1	2.117	2.115	$\bar{1}$ 0 3
22.45	3	2.018	2.017	$\bar{1}$ 3 0
23.55	1	1.929	1.927	2 0 1
25.55	1	1.787	1.788	$\bar{1}$ 3 1
30.3	1	1.527	1.535	1 3 1

Tab. 22: Vergleich der Röntgendaten der Trihydrate

		a	b	c	α	β	γ
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ASTM 27-937	5.63	6.87	7.20	116.3	120.4	82.0
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	M. Vdenko (90)	5.73	6.99	7.21	115.0	119.5	82.0
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(aus 14m HNO ₃)	5.70	6.99	7.10	116.4	119.5	82.0
$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		5.77	6.98	7.10	116.0	120.1	81.2
$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Substanz 1	5.72	6.87	7.31	115.8	120.3	82.0
$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Substanz 2	5.78	7.04	7.10	115.4	120.6	82.1
=====							
System Triklin							

8.3 Thermischer Abbau an der DTA

Die dargestellten Hydratstufen des Plutonylnitrats wurden mittels differentieller Thermoanalyse näher untersucht.

Die Probengröße pro Analyse betrug etwa 15 - 25mg bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min. Zunächst wurden in einer Vormessung relevante Peaks während der Aufheizphase ermittelt. In Ermangelung einer integrierten Thermowaage wurde der Aufheizvorgang mit einer neuen Probe beim Erreichen der betreffenden Temperaturen unterbrochen und die Probe bei diesen Temperaturen gegebenenfalls getempert. Anschließend erfolgte eine Wägung der Substanz zur Ermittlung von eventuellen Massenveränderungen.

8.3.1 Thermischer Abbau des Plutonylnitrat-Trihydrats und -Dihydrats

Das $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ weist in seinem Thermogramm drei intensive, endotherme Ereignisse auf: Bei mehreren Messungen an unterschiedlichen Präparaten konnten bei den betreffenden Temperaturen gute Übereinstimmung festgestellt werden. Aus diesen Messungen lassen sich die gemittelten Temperaturen dieser Ereignisse zu 85, 153 und 263°C angeben. Das Thermolyseprodukt des Plutonylnitrats konnte röntgenographisch als PuO_2 identifiziert werden. Nach Auswaage dieses Rückstandes konnte der Pu-Gehalt der Ausgangssubstanz rechnerisch ermittelt werden.

Einzelmessungen an 2 unterschiedlichen Präparaten ergaben folgende Werte:

Substanz 1	1. Messung:	53,27% Pu
	2. Messung:	53,42% Pu
Substanz 2		53,23% Pu

Diese Werte entsprechen mit guter Übereinstimmung dem theoretischen Pu-Gehalt des Plutonylnitrats-Trihydrats von 53,28% und zeigen, daß das Trihydrat unter den beschriebenen Präparationsbedingungen in stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten werden kann.

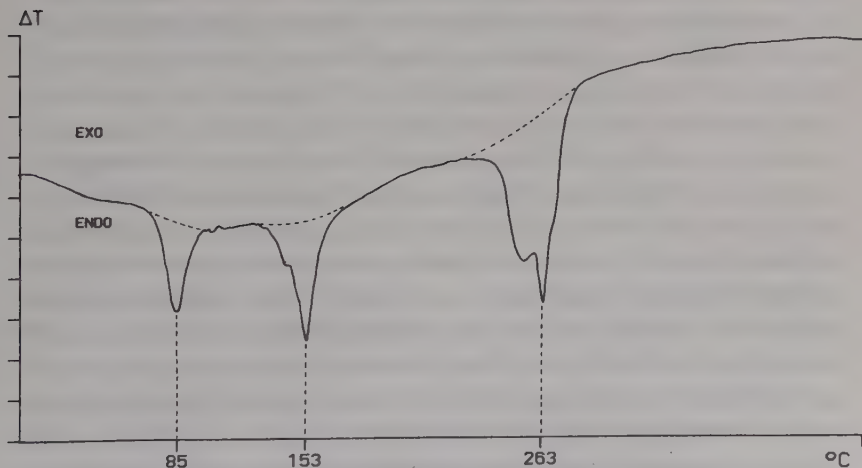


Abb. 69: Thermischer Abbau von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

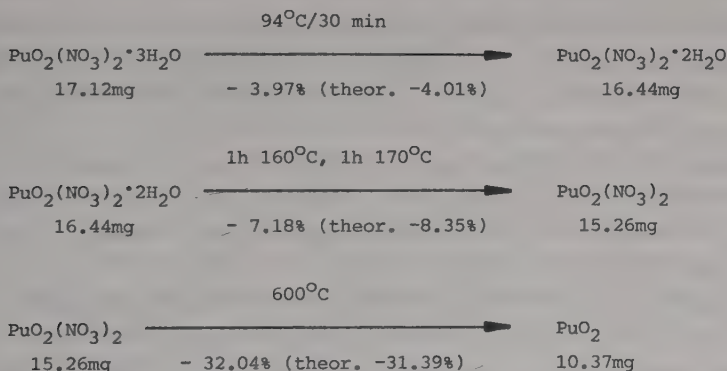
Zur genaueren Untersuchung des Verlaufs der thermischen Zersetzung wurde in beschriebener Weise ein DTA-Versuch mit entsprechenden Temperzyklen in der Nähe der thermoanalytisch relevanten Temperaturen durchgeführt, wobei jeweils die Massendifferenz zur vorhergehenden Wägung ermittelt wurde.

Ein 30 minütiges Tempern bei 94°C ergab eine Massendifferenz von 3.97%. Dies entspricht mit guter Übereinstimmung dem Übergang vom Plutonylnitrat-Trihydrat zum Plutonylnitrat-Dihydrat mit einem theoretischen Massenverlust von 4.01%. Bei der Inspektion des DTA-Tiegels zeigte die Substanz eine deutlich beigebraune Farbe (Ausgangssubstanz: rötlich). Die eingewogenen Kristalle waren jedoch noch in ihrer Form unverändert. In einer zweiten einstündigen Temperphase bei ca. 160°C konnte eine Massendifferenz von 6.63% festgestellt werden. Der Inhalt des DTA-Tiegels bestand jetzt aus einer bräunlichen, erstarrten Schmelze. Der zweite endotherme Peak im Thermogramm des Plutonylnitrat-Trihydrats dürfte somit der Dehydratation des Dihydrats zur wasserfreien Verbindung entsprechen, wobei die Substanz zugleich im Kristallwasser schmilzt. Bei der thermischen Zersetzung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in der DTA tritt nach Smith (95, 96) für den Übergang des Monohydrats zur wasserfreien Substanz ein separater endothermer Peak auf. Diese bessere Auflösung wird durch einen Gasstrom während der Analyse erzielt, der die Abbauprodukte kontinuierlich entfernt. Eine bessere Auflösung konnte auch im Kapitel 8.4.2 beobachtet werden. Hierbei ließ sich auf einen Übergang des Trihydrats zum Dihydrat bei 139°C und auf eine Umwandlung in das Monohydrat bei 162°C schließen. Da sich für den Übergang des Dihydrats zum wasserfreien Plutonylnitrat eine theoretische Massendifferenz von 8.35% errechnet, wurde versucht, durch weiteres einstündiges Tempern auf etwa 170°C das restliche Hydratwasser aus der Substanz zu entfernen. Durch diese Prozedur konnte aber nur eine weitere Abnahme von 0.55% erreicht werden. Somit ergibt sich für das zweite endotherme Ereignis im Thermogramm eine Gesamtmassendifferenz von 7.18%. Nach Moseley (93) kann für eine stark gehemmte Hydratwasser-Abgabe eine undurchlässige Schmelze verantwortlich sein, die noch wasserhaltiges Material umschließt. Derartige Verhältnisse wurden bei der Dehydratation des Uranylnitrat-Hexahydrats beobachtet.

Da befürchtet wurde, bei weiterer Temperaturerhöhung bereits die teil-

weise Zersetzung der "wasserfreien" Substanz einzuleiten, wurde auf weiteres Tempern verzichtet. Die Temperatur wurde nun mit einer Heizrate von wiederum 5°C/min bis auf 600°C gesteigert, wobei der dritte endotherme Peak (vermutete Zersetzungsreaktion) ohne Halten überstrichen wurde. Nach dem Abkühlen ergab sich bei der Wägung eine Massendifferenz von 32.04%. Für die Zersetzung des wasserfreien $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ zum PuO_2 ist jedoch nur eine Differenz von 31.39% zu erwarten. Diese Diskrepanz läßt sich durch das Rest-Hydratwasser der "wasserfreien" Phase infolge unvollständiger Entwässerung beim Tempern auf 170°C zurückführen.

In späteren Versuchen konnte gezeigt werden, daß die nahezu vollständig wasserfreie Substanz durch thermisches Entwässern bei Normaldruck nur dann erhalten werden kann, wenn über einen längeren Zeitraum in einer wasserfreien Inertgasatmosphäre getempert wird. Das nachfolgende Schema zeigt nochmals den Gang der thermogravimetrischen Analyse.



In einem weiteren Temperversuch wurde $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erneut durch 30 minütiges Erhitzen in der DTA-Apparatur auf 94°C in das Dihydrat überführt, wobei die Massendifferenz 4.33% betrug. Von der erhaltenen beigebraunen Substanz wurde eine Debye-Scherrer Röntgenaufnahme angefertigt. Die Auswertung der Aufnahme zeigte ein mit der Pu(VI)-Nitratphase, welche durch Kristallisation aus heißer 14m HNO_3 erhalten wurde und bislang nicht zugeordnet werden konnte, identisches Linienmuster. Somit konnte bewiesen werden, daß es sich in beiden Fällen um das

Plutonylnitrat-Dihydrat handeln mußte. Während jedoch das aus HNO_3 kristallisierte Produkt gestochen scharfe Reflexe auf dem Film abbildete, zeigte die durch thermischen Wasserabbau des Trihydrats erhaltene Substanz deutlich diffusere Linien auf dem Röntgenfilm. Dies rührt von der relativ kurzen Temperzeit und der niedrigen Umwandlungstemperatur her, die nur einen langsamen Umbau der Gitterstruktur bewirkt.

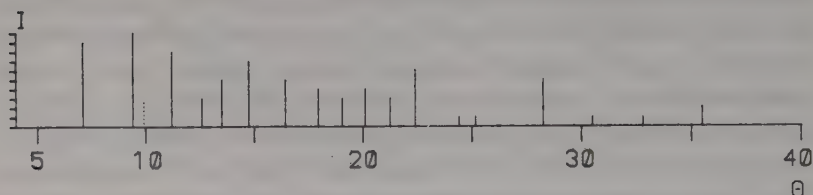


Abb. 70: $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Tempern von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Das Linienmuster des Plutonylnitrat-Dihydrats ist nicht mit dem des Uranylnitrat-Dihydrats vergleichbar. Da in der ASTM-Kartei keine Daten über das Uranylnitrat-Dihydrat vorlagen, mußte auf andere Quellen zurückgegriffen werden (90, 97).

Außerdem wurde die Debye-Scherrer-Aufnahme eines definierten Uranylnitrat-Dihydrats neu ausgewertet. Die Substanz wurde nach (104) aus 16m HNO_3 kristallisiert und stellte analytisch reines $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dar (55.34% U, 6.52% N, 8.38% H_2O).

Des weiteren lagen Röntgendaten eines durch isobaren Wasserabbau von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen Uranylnitrat-Dihydrats (98) sowie eines Uranylnitrat-Dihydrats, das durch Trocknen des Hexahydrats im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 erhalten worden war (99).

Die endgültige Struktur des Uranylnitrat-Dihydrats konnte nach vorangegangenen Arbeiten (90) schließlich von Dalley und Mitarbeitern (97) durch Neutronenbeugung bestimmt werden: Kristallsystem monoklin, $a = 14.124$, $b = 8.432$, $c = 7.028$ (Å), $\beta = 108.0^\circ$, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Die Koordination des Uranyl-Ions im Dihydrat ist analog zum Uranylnitrat-Hexahydrat.

Im Kristallgitter sind jedoch jeweils zwei $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Moleküleinheiten über eine gemeinsam ausgebildete Wasserstoffbrücke Nitrat-

sauerstoff (Molekül I) - Hydratwasserstoff (Molekül II) miteinander verbunden. Die Ebenen der von den Sauerstoffatomen gebildeten 6-Ringe von Molekül I und Molekül II stehen nahezu senkrecht aufeinander (97). Unter Verwendung der von Dalley (97) erhaltenen Gitterkonstanten ließ sich das Debye-Scherrer-Diagramm des aus 16m HNO_3 kristallisierten Uranylnitrat-Dihydrats vollständig indizieren. (Tab. 23).

Bei den beiden Diagrammen der Uranylnitrat-Dihydrate, die durch Entwässern des Hexahydrats erhalten worden waren, wurde wegen des teilweise abweichenden Linienmusters keine Indizierung vorgenommen. Möglicherweise lag bei diesen Proben infolge der niederen Reaktionstemperatur beim Entwässern bzw. zu kurzer Reaktionszeit noch keine vollständige strukturelle Umwandlung in das Dihydrat vor. Von de Sando (96) wird auch für das Plutonylnitrat-Dihydrat eine monokline Struktur, jedoch keine Gitterkonstante angegeben.

Das erhaltene Reflexmuster des Plutonylnitrat-Dihydrats läßt sich zwar prinzipiell monoklin indizieren, jedoch werden die Reflexe auf Grund der vom Uranylnitrat-Dihydrat abweichenden Reflexlagen anderen hkl-Indizes zugeordnet. Außerdem weicht der nach monokliner Indizierung berechnete Θ -Wert eines Hauptreflexes bei $7,5^\circ$ um $0,2^\circ$ vom experimentellen Wert ab. Der Versuch einer monoklinen Indizierung ist in Tab. 24 wiedergegeben. Daraus errechnen sich die Gitterkonstanten ($\text{\AA}$) $a = 14,34$, $b = 7,98$, $c = 7,21$, $\beta = 110,2^\circ$. Beim Versuch einer tetragonalen Indizierung der Substanz ist eine prinzipiell bessere Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Reflexlagen zu beobachten, jedoch werden daraus formal sehr große Gitterkonstanten berechnet ($a = 26,96$, $c = 12,87$ ($\text{\AA}$)). Die Abb. 71 stellt die betreffenden Strichdiagramme der Dihydrate gegenüber.

Das Abweichen des Plutonylnitrat-Dihydrats von der Struktur des homologen, monoklinen Uranylnitrat-Dihydrats läßt darauf schließen, daß bei niedrigem Hydratwassergehalt die sonst dem Uranylnitrat-Hydraten analoge Gitterstruktur der Plutonylnitrate eine andere Form annimmt. Für diesen Sachverhalt spricht auch die Tatsache, daß beim Versuch der thermischen Dehydratation des Uranylnitrats nicht die wasserfreie Verbindung erhalten werden kann, sondern mit der weiteren Entwässerung des Monohydrats der Abbau zum UO_3 einhergeht (100). Beim Plutonylnitrat läßt sich jedoch durch vorsichtiges Entwässern das wasserfreie Nitrat in

nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten.

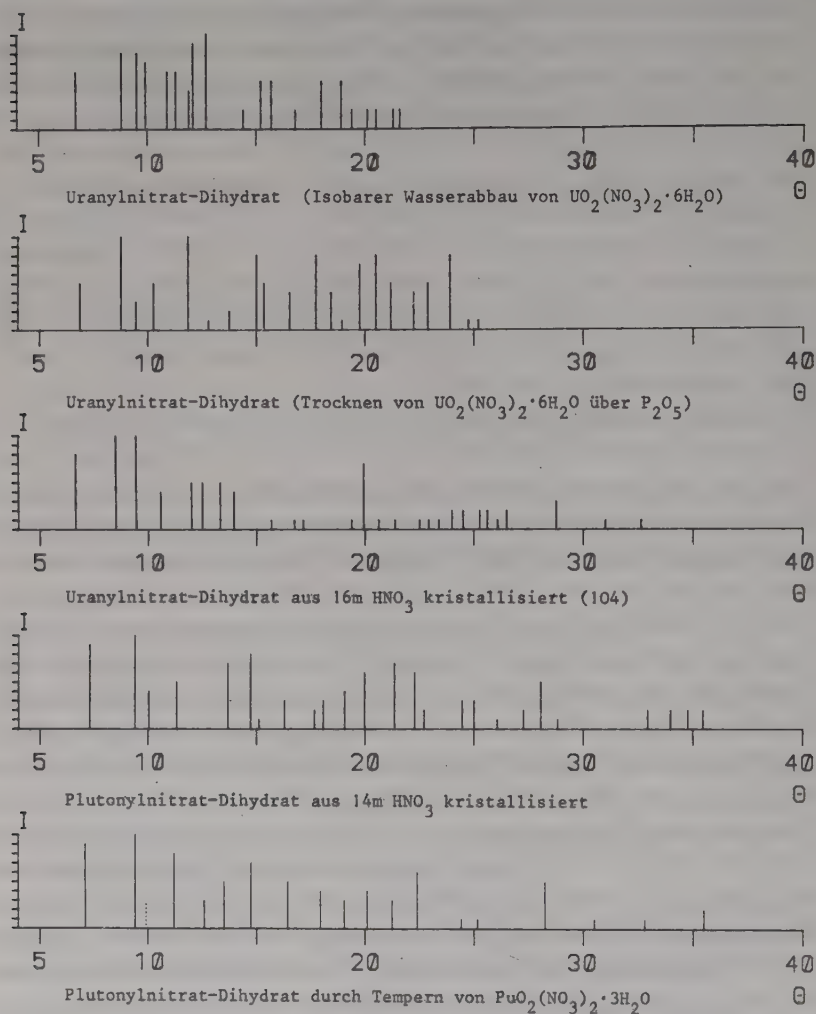


Abb. 71: Vergleich der Strichdiagramme von Plutonylnitrat-Dihydrat mit unterschiedlich präparierten Uranylnitrat-Dihydraten

Tab. 23: Röntgendaten von Uranylnitrat-Dihydrat aus 16m HNO₃

THETA _{OBS.}	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
6.63	8	6.674	6.71	2 0 0
8.5	10	5.213	5.228	0 1 1
9.43	10	4.703	4.706	$\bar{2}$ 1 1
10.57	4	4.201	4.21	0 2 0
12	5	3.706	3.716	2 1 1
12.5	5	3.56	3.566	2 2 0
13.32	5	3.345	3.355	4 0 0
13.95	4	3.196	3.192	$\bar{4}$ 1 1
15.68	1	2.851	2.837	$\bar{4}$ 0 2
16.75	1	2.674	2.679	2 0 2
17.15	1	2.613	2.614	0 2 2
19.38	1	2.322	2.323	2 3 1
19.93	7	2.261	2.261	$\bar{6}$ 1 1
20.63	1	2.187	2.185	5 1 1
21.38	1	2.114	2.116	$\bar{4}$ 1 3
22.5	1	2.014	2.008	2 4 0
22.93	1	1.978	1.975	6 2 0
23.38	1	1.942	1.941	4 3 1
23.99	2	1.895	1.899	6 1 1
24.5	2	1.858	1.858	4 2 2
25.25	2	1.806	1.803	$\bar{1}$ 4 2
25.6	2	1.783	1.784	$\bar{1}$ 3 3
26.08	1	1.753	1.755	$\bar{3}$ 4 2
26.5	2	1.727	1.728	1 4 2
28.75	3	1.602	1.609	$\bar{5}$ 4 2
31	1	1.496		-

Tab. 24: Auswertung der Röntgenaufnahme von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

THETA _{OBS.}	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
7.3	9	6.064	5.899	$\bar{2}$ 0 1
9.39	10	4.723	4.744	$\bar{2}$ 1 1
10.03	4	4.424	4.444	1 1 1
11.31	5	3.929	3.94	$\bar{3}$ 1 1
13.68	7	3.258	3.257	3 0 1
14.73	8	3.031	3.042	1 0 2
15.12	1	2.954	2.949	$\bar{4}$ 0 2
16.3	3	2.745	2.767	$\bar{4}$ 1 2
17.68	2	2.537	2.536	2 1 2
18.09	3	2.482	2.477	0 3 1
19.06	4	2.36	2.361	$\bar{1}$ 0 3
19.99	6	2.254	2.255	0 0 3
21.37	7	2.115	2.109	1 0 3
22.29	6	2.032	2.032	$\bar{1}$ 2 3
22.72	2	1.995	1.996	0 4 0
24.47	3	1.86	1.865	1 2 3
25.01	3	1.823	1.824	3 4 0
26.07	1	1.753		-
27.27	2	1.682	1.683	8 0 0
28.07	5	1.638	1.638	$\bar{5}$ 4 1
28.83	1	1.598		-
32.94	2	1.417		-
33.99	2	1.378		-
34.78	2	1.351		-
35.47	2	1.328		-
40.5	4	1.187		-
41.74	5	1.158		-

Der thermische Abbau des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgt bis auf das Fehlen des Peaks bei 85°C analog zum $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

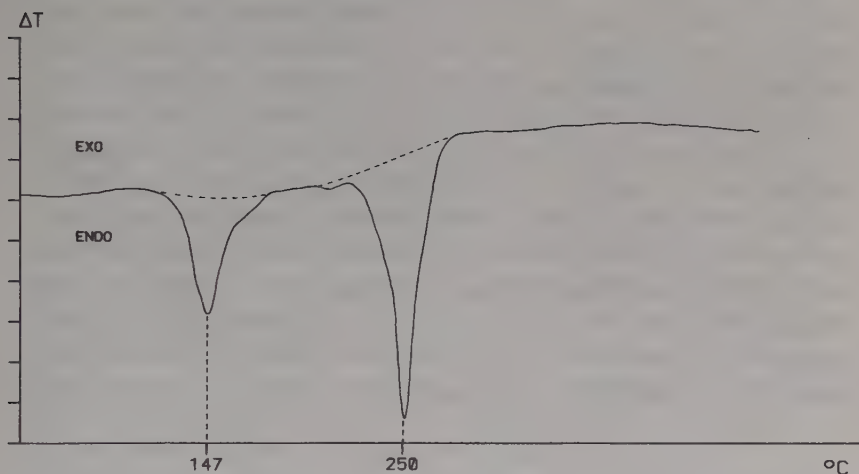


Abb. 72: Thermischer Abbau von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

8.3.2 Thermischer Abbau des Plutonylnitrat-Hexahydrats

Das durch Eindunsten bei Raumtemperatur aus ca. 3m HNO_3 erhaltene Plutonylnitrat, welches sich röntgenographisch als $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ neben einem Anteil von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ identifizieren ließ, wurde thermoanalytisch untersucht. Hierfür wurden unverwitterte Kristalle ausgewählt und zunächst eine Probe von 22,64mg in einen DTA-Probentiegel eingewogen.

Im Thermogramm dieser Probe erschien ein zusätzlicher Peak bei 52°C , während der weitere Verlauf der Delta-T Linie weitgehend dem Thermogramm des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Der aus dem PuO_2 -Rückstand berech-

nete Ausgangs-Pu-Gehalt der Substanz betrug 50.13%. Dieser Wert liegt etwas über dem theoretischen Pu-Gehalt für das Hexahydrat von 47.51% und bestätigt den bereits teilweise vollzogenen Übergang zum $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Für den beobachteten Pu-Gehalt von 50.13% errechnet sich formal die Zusammensetzung $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

Zur Untersuchung des stöchiometrisch vorliegenden Hexahydrates des zweiten Präparationsversuches (röntgenographisch reines Hexahydrat) wurde eine Probe dieser Substanz aus der Mutterlauge entnommen, durch Wälzen auf Filterpapier von anhaftender Mutterlauge befreit und ohne weiteres Trocknen in einen DTA-Probentiegel eingewogen. Das Thermogramm wies wiederum bereits bei niedriger Temperatur (43°C) ein endothermes Ereignis auf, welches sich teilweise mit dem zweiten endothermen Ereignis bei 98°C (Trihydrat-Dihydrat) überlagerte. Die endothermen Peaks bei 142°C und 153°C repräsentieren vermutlich die weitere Abgabe von 2 Molen Kristallwasser unter Bildung der wasserfreien Substanz. Aus der Auswaage an gebildetem PuO_2 errechnete sich ein Pu-Gehalt in der Ausgangssubstanz von 47.35%, was sich mit dem theoretischen Wert von 47.56% Pu für das $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ deckt.

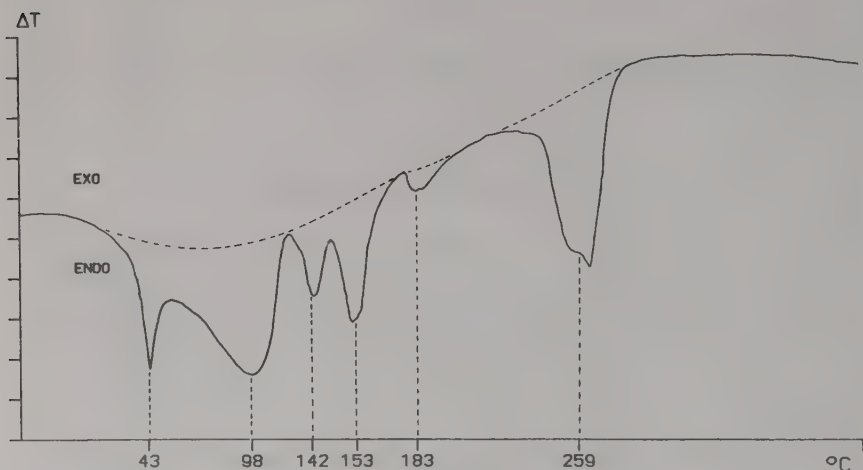


Abb. 73: Thermischer Abbau von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Der genaue Verlauf des thermischen Abbaus wurde wiederum durch Tempern bei relevanten Temperaturen des zuvor erhaltenen Thermogramms studiert. Infolge des im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 150°C recht komplexen Verlaufs der Delta-Linie und der geringen Temperaturabstände der thermischen Ereignisse, wurde nicht versucht, das Trihydrat durch Tempern zu erhalten. Diese Hydratstufe ist, wie erwähnt, durch Überleiten von Luft aus dem Hexahydrat erhältlich.

So wurde nur der Abbau des Plutonylhydrat-Hexahydrats zu Plutonylnitrat-Dihydrat thermogravimetrisch verfolgt: Nach zweimaligem Aufheizen einer 23,77mg Probe auf 87°C und 30 minütigem Tempern bei $84 - 87^{\circ}\text{C}$ betrug die Massendifferenz 12,03%. Für den Übergang zum Dihydrat errechnet sich jedoch ein Wasserverlust von 14,31%, so daß bei dieser Temperatur der Übergang zum Dihydrat noch nicht abgeschlossen ist. Bei der Inspektion der Probe zeigte sich, daß die Kristalle bereits teilweise geschmolzen waren und wieder zu unregelmäßigen Brocken erstarrt waren. Der scharfe Peak bei $43 - 46^{\circ}\text{C}$ dürfte daher das Schmelzen der Substanz im Kristallwasser repräsentieren, an dem sich unmittelbar die Abgabe von Kristallwasser anschließt. (Breites endothermes Ereignis bis ca. 120°C). Der Schmelzpunkt des homologen Uranylinitrat-Hexahydrats wird bei 60°C (93) bzw. bei 65°C (101) angegeben.

Im folgenden wurde die gleiche Probe wieder auf 160°C aufgeheizt und die Temperatur im Bereich von $152 - 160^{\circ}\text{C}$ für 1h gehalten.

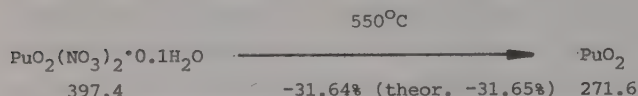
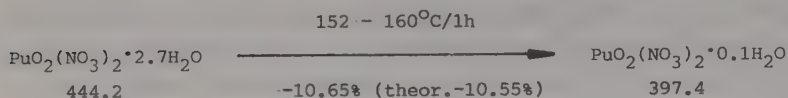
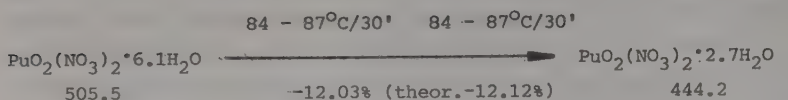
Die erhaltene Gewichts Differenz betrug 10,66%. Dieser etwas hohe Wert für den Übergang des Dihydrats zur wasserfreien Substanz erklärt sich aus dem beim ersten Temperzyklus noch nicht vollständigen Übergang der Ausgangssubstanz zum Dihydrat.

Die Probe im Tiegel war nach diesem Temperzyklus glatt geschmolzen und zeigte sich nach dem Abkühlen als braune, erstarrte Schmelze. Dies entspricht den Beobachtungen beim thermischen Abbau des Plutonylnitrat-Dihydrats und -Trihydrats.

Die Probe wurde schließlich mit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 550°C aufgeheizt, wobei die Zersetzung zum PuO_2 erfolgte. Die Massendifferenz betrug dabei 31,64%.

Aus der erhaltenen PuO_2 -Menge errechnet sich wiederum ein Pu-Gehalt von 47,39%, was mit dem theoretischen Wert für das Hexahydrat von 47,56% Pu gut übereinstimmt.

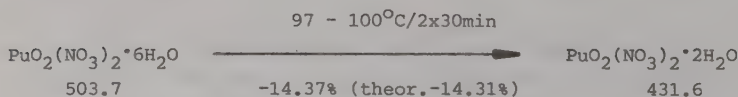
Im folgenden ist der errechnete Verlauf des beschriebenen thermischen Abbaus unter Zugrundelegung der errechneten Molmassen dargestellt:

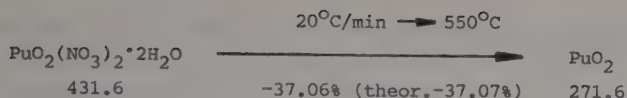


Durch einen weiteren Versuch mit einer 16.68mg Probe wurde versucht, durch Tempern bei $97 - 100^{\circ}\text{C}$ die Dihydrat-Stufe zu fassen: Nach dem Aufheizen mit $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und 30 minütigem Tempern bei $97 - 100^{\circ}\text{C}$ stellte sich eine Massendifferenz von 13.37% ein. Zur Kontrolle wurde abermals aufgeheizt und bei gleicher Temperatur 30 Minuten thermostatisiert. Es trat ein weiterer Massenverlust von 1.04% ein, so daß sich bezüglich der Ausgangssubstanz eine Massendifferenz von 14.27% einstellte. Dies entspricht nahezu exakt dem erwarteten Wert von 14.31% für den Übergang des Hexahydrats in das Dihydrat. Beim weiteren Gang der durchgeführten Thermogravimetrie wurde auf die Stufe des wasserfreien Salzes verzichtet, so daß durch Aufheizen mit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 550°C das Oxid erhalten wurde. Die Massendifferenz betrug hierfür 37.06% bei einem theoretisch berechneten Wert von 37.07%.

Aus der PuO_2 -Auswaage von 9.00mg errechnete sich ein Pu-Gehalt von wiederum 47.60% Pu in der Ausgangssubstanz.

Nachfolgende Übersicht verdeutlicht nochmals die durchgeführte Analyse:





8.4 Präparation von wasserfreiem Plutonylnitrat

In der Literatur wird die Darstellung von wasserfreiem Uranylnitrat durch thermische Zersetzung des Komplexes $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ beschrieben (80). Dieser Komplex ist durch Reaktion von aktivem UO_3 mit N_2O_4 bei 90°C erhältlich.

Die Darstellung über die thermische Entwässerung von Uranylnitrat-Hydraten ist jedoch nicht durchführbar, da bei der Entwässerung des Uranylnitrat-Monohydrats die Zersetzung der Substanz einsetzt (100).

Es sollte nun untersucht werden, ob die Darstellung des wasserfreien Plutonylnitrats via thermischer Entwässerung von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelingt.

8.4.1 Versuche an der DTA-Apparatur

Das beim thermischen Abbau des Plutonylnitrat-Trihydrats bereits näherungsweise wasserfrei erhaltene Plutonylnitrat sollte in stöchiometrischer Zusammensetzung präpariert und untersucht werden. Als Ausgangssubstanz für die Entwässerung wurde das Plutonylnitrat-Dihydrat eingesetzt, welches in definierter Zusammensetzung durch Kristallisation aus 14m HNO_3 erhalten wurde. Das Vorliegen dieser Nitratphase konnte durch Identifizierung des Debye-Scherrer Röntgendiagramms bestätigt werden. Die coulometrische Analyse von 10.72mg Nitrat ergab einen Plutoniumgehalt von 55.6% Pu, was mit dem theoretischen Wert für das $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von 55.5% Pu gut übereinstimmt. Der Wassergehalt konnte mittels Moisture Analyzer zu 8.1% ermittelt werden (Theoretischer Wert für das Dihydrat: 8.34% H_2O). Das Thermogramm eines DTA-Versuches an der Substanz wies zwei endotherme Ereignisse bei 147°C und 250°C auf, die in Analogie zum $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Abgabe von 2 Mol Wasser bzw. die Zersetzung der wasserfreien Nitrat-Stufe zum PuO_2 repräsentieren. An Hand der PuO_2 -Auswaage errechnete sich ein Plutonium-Gehalt von

54,8% in der Ausgangsverbindung.

Zur Herstellung einer größeren Menge wasserfreien Plutonylnitrats wurde in zwei DTA-Aloxidtiegelchen 84,33mg bzw. 85,1mg $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingewogen und im DTA-Ofen bei einer Haltetemperatur von 153°C 15h lang unter Argon-Atmosphäre getempert. Nach dem Abkühlen konnte eine Massendifferenz von 8,9% bzw. 9,3% bei den beiden Proben festgestellt werden. Die in den Tiegel geschmolzene Substanz wurde in ein Präparatenglas überführt und eine Probe von 22,24mg zur Analyse in der DTA mit $5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 400°C aufgeheizt. Zwei kleine endotherme Ereignisse ließen auf das Vorliegen eines geringen Restwassergehalts schließen. Aus der Rückwaage des entstandenen PuO_2 errechnete sich jedoch ein Pu-Gehalt von 60,9%. Dieser Wert stimmt mit dem errechneten Pu-Gehalt von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ von 60,5% gut überein. Um das im Thermogramm vorgefundene Restwasser zu eliminieren, wurde die Substanz fein gepulvert und für eine weitere Stunde unter Argon-Atmosphäre in der DTA bei 160°C getempert. Aus dieser Operation resultierte eine weitere Massenabnahme von 2,3%. Von dem erhaltenen, olivgrün-beigen Pulver wurde wiederum eine DTA-Aufnahme angefertigt. Die Heizrate betrug $5^\circ\text{C}/\text{min}$ bei einer Endtemperatur von 400°C .

Das erhaltene Thermogramm wies im niedrigeren Temperaturbereich keinerlei Peaks mehr auf. Die endotherme Zersetzung der Substanz setzte bereits bei etwa 224°C ein und war bei ca. 287°C abgeschlossen (stark verbreiteter Peak). Offensichtlich erfolgt der Übergang zum Oxid bei der wasserfreien Substanz zögernder.

Bei der untersuchten Substanz errechnete sich aus der Rückwaage ein Pu-Gehalt von 62,6% Pu. Daraus läßt sich schließen, daß bei der Anwendung von 160°C in der zweiten Temperphase bereits geringfügiger Abbau zum PuO_2 stattgefunden hatte.

Eine Probe dieses "wasserfreien" Nitrats wurde coulometrisch untersucht, wobei ein Pu-Gehalt von 53,0% ermittelt werden konnte, der damit sogar geringfügig unter dem als Ausgangsstoff eingesetzten Dihydrats lag. Dies konnte wiederum nur dadurch erklärt werden, daß bereits ein gewisser Teil des Plutoniums in unlöslicher, oxidischer Form vorlag und so in Lösung nicht erfaßt werden konnte. Tatsächlich konnte beim Auf-

nehmen einer größeren Menge des entwässerten Salzes in H_2O bzw. in verdünnter HNO_3 ein geringfügiger unlöslicher Anteil als schwache Trübung festgestellt werden, der als grünlichockerfarbener Schleier absedimentierte. Die coulometrische und spektralphotometrische Analyse des in Lösung vorliegenden Plutoniums wies jedoch auf das quantitative Vorliegen von $Pu(VI)$ hin. Der Wassergehalt der Substanz wurde am Moisture Analyzer zu 0,4% bestimmt, was einer nahezu vollständigen Entwässerung gleichkommt.

Das entwässerte Plutonylnitrat wurde röntgenographisch untersucht. Es zeigte sich eine deutliche Veränderung des Reflexmusters im Vergleich zum eingesetzten Dihydrat.

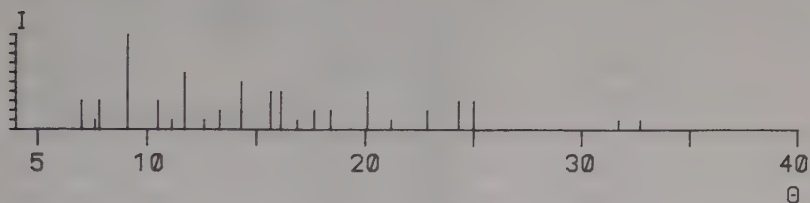


Abb. 74: Strichdiagramm des thermisch entwässerten Plutonylnitrats

8.4.2 Thermisches Entwässern unter Vakuum

Die durchgeführten Entwässerungsversuche an der DTA zeigten, daß zur möglichst stöchiometrischen Darstellung der wasserfreien Verbindung mit schonenderen Bedingungen gearbeitet werden muß. Durch Erhitzen der Ausgangssubstanz unter Anwendung von Vakuum wurde versucht, mit niedrigeren Temperaturen arbeiten zu können.

Hierfür wurde eine Apparatur konstruiert, die mittels des im Boden der Glovebox eingebauten Autoklavendruckbehälters und der regelbaren Heizkalotte beheizt werden konnte. Anstelle einer Teflonhülse wurde zur Wärmeübertragung ein passender Aluminiumblock in den Druckbehälter eingeführt. Dieser besaß jeweils eine Bohrung für das Reaktionsgefäß aus DURAN-Glas und ein NiCr/Ni-Thermoelement. Das Reaktionsgefäß selbst wurde mittels einer Schliffverbindung verschlossen und besaß einen Vakuum- und einen Inertgasanschluß (Stickstoff, Argon). Die Abbildung

75 zeigt den Gesamtaufbau.

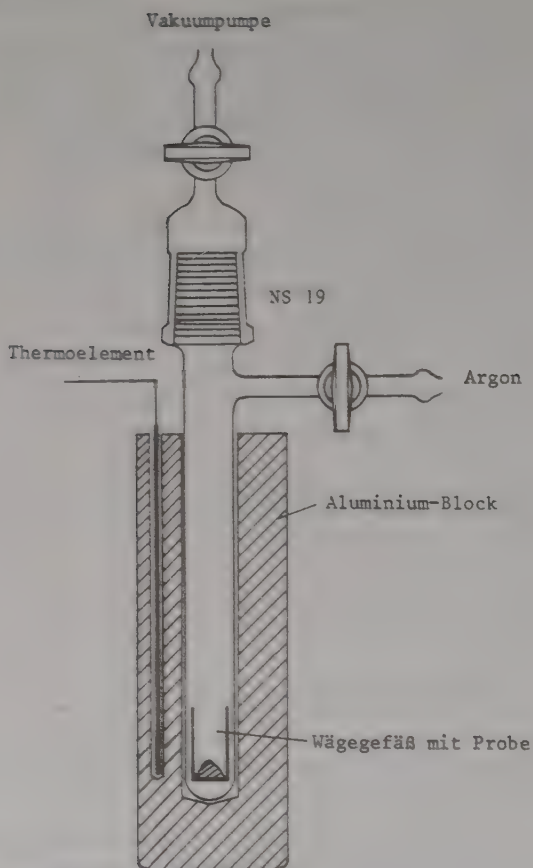


Abb. 75: Entwässerungsapparatur

Als Ausgangssubstanz für die Präparation des wasserfreien Nitrats wurde wiederum $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet, welches durch Kristallisation aus rauchender Salpetersäure erhalten wurde. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge abgetrennt und auf Filterpapier trockengewälzt. Nach kurzer Lufttrocknung wurde die Substanz abgefüllt und mit Hilfe von DTA und Coulometrie analysiert. Der mittels DTA erhaltene Pu-Gehalt von 54.92% Pu entspricht rechnerisch der Zusammensetzung $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.26\text{H}_2\text{O}$. Der anhand der potentiostatischen Coulometrie ermittelte Wert von

54.34% Pu bei einem Pu(VI)-Anteil von 98.4% stimmt hiermit gut überein. Für einen Entwässerungsversuch wurde eine 339.4mg Probe in ein mittels PE-Stopfen verschließbares Wägegefäß eingewogen und in die Apparatur überführt. Nach Evakuieren des Gefäßes durch eine Drehschieber-Ölpumpe wurde die Probe binnen 1h auf 130°C aufgeheizt und die Temperatur für 1.5h konstant gehalten. Das Gefäß wurde nun aus der Heizvorrichtung genommen und unter Vakuum abgekühlt. Nach dem Belüften mit Argon konnte das Gefäß geöffnet werden. Unter Argon-Atmosphäre wurde nun unter Zuhilfenahme eines Glasstabes, an dem der Stopfen des Probengefäßes befestigt worden war, dieses verschlossen und aus der Apparatur entnommen. Nach sofortiger Wägung konnte ein Massenverlust infolge Wasserabgabe von nur 3.24% festgestellt werden. Die Substanz war bräunlich und nicht geschmolzen. Dies dokumentiert wiederum, daß die letzten beiden Mole Hydratwasser äußerst fest im Plutonylnitrat gebunden sind. Es wird angenommen, daß sie an der inneren Koordinationssphäre des Plutonylions beteiligt sind (92). Nach Taylor (102) liegen die restlichen Wassermoleküle des analogen Uranylnitrat-Hexahydrats in Schichten parallel zur 100 Kristallebene und sind über Wasserstoffbrücken locker gebunden. Wahrscheinlich wirken auch bereits entwässerte Randschichten der Kristalle hemmend auf noch wasserhaltige Kernbereiche (93).

Zur Fortsetzung des Versuchs wurde weiterhin während 2h unter Vakuum bei 130°C entwässert. Nach dieser Zeit hatte sich bei der nun grünlich-beigen Substanz eine Gesamtwasserabnahme von 5.1% bezüglich der Ausgangssubstanz eingestellt. Die spektralphotometrische Analyse zeigte, daß die Substanz einerseits in 10%iger HClO_4 quantitativ löslich war, andererseits das Pu in der Probe noch nahezu zu 100% als Pu(VI) vorlag. Von diesem Entwässerungsstadium wurde auch eine Debye-Scherrer Pulveraufnahme angefertigt, die ein mit dem Uranylnitrat-Monohydrat der ASTM-Kartei Nr. 21-1430 vergleichbares Linienmuster zeigt (Abb. 77).

Zur Fortsetzung des Versuchs wurde die Temperatur auf 144°C erhöht und für 5h konstant gehalten.

Bei der ganz schwach gesinterten, jetzt beige-grünlichen Substanz waren weitere 3.69% Massenverlust eingetreten. Der Gesamtmassenverlust bezüglich der eingesetzten Substanz betrug nun 8.79%, sprach also bereits für vollständige Entwässerung. Von diesem Stadium wurde eine Röntgenaufnahme angefertigt, die abermals auf das Monohydrat hindeutete.

Das durch eine DTA erhaltene Thermogramm der Substanz wies bei 139°C ein kleines und bei 162°C ein etwas größeres endothermes Ereignis auf. Es dürfte sich dabei wahrscheinlich um die Abgabe des Restwassers von der Stufe des Dihydrats zum Monohydrat bzw. vom Monohydrat zur wasserfreien Substanz handeln. Bei der DTA des unentwässerten Dihydrats wird jedoch nur ein intensives endothermes Ereignis bei ca. 150°C registriert. (Überlagerung beider thermischer Ereignisse, vergl. Kap. 8.3.1).

Es ist also ersichtlich, daß die Substanz teilweise noch auf der Stufe des Monohydrats anzusiedeln ist. Der aus der DTA ermittelte Pu-Gehalt betrug 60,61% Pu, entspricht also nahezu exakt dem Wert des wasserfreien $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$, jedoch ist der coulometrisch ermittelte Wert von 58,82% zu niedrig und deutet auf noch unvollständige Entwässerung hin. Nach weiteren 3 Stunden und 45 Minuten bei 144°C unter Vakuum stellte sich nur mehr ein geringer Massenverlust von 0,92% ein. Die coulometrische Analyse ergab einen Pu-Gehalt von 58,6%, zeigte also keine weitere Zunahme mehr. Aus der DTA-Kurve war jedoch das Verschwinden des endothermen Peaks bei 162°C erkennbar. Der ermittelte Pu-Gehalt von 61,37% sprach allerdings für einen bereits geringfügig über die wasserfreie Stufe hinausgegangenen thermischen Abbau der Substanz. Die Röntgenaufnahme zeigte ein nur unwesentlich verändertes Bild, jedoch eine Intensitätsverschiebung der Linien. Eine Probe wurde für 3 Tage an der Luft stehen gelassen, um die Reversibilität der Entwässerung zu prüfen. Es zeigte sich röntgenographisch deutlich ein zumindest teilweiser Übergang zurück zum $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dies zeigt erneut, daß an normaler Luft die Bildung der Trihydratstufe begünstigt ist.

Die Probe wurde nun für 3,5h auf 167°C erhitzt. Dabei konnte abermals nur eine geringfügige Massendifferenz von 0,84% registriert werden. Das von der Probe erhaltene Thermogramm (Abb. 76) wies praktisch keine Ereignisse im unteren Temperaturbereich mehr auf: Die Zersetzung der Probe setzte merklich bei 214°C ein und war bei 288°C abgeschlossen. Es errechnete sich ein Pu-Gehalt von 62,15%, während die coulometrische Analyse mit einem Ergebnis von 55,87% Pu bei einem Pu(VI)-Anteil von 93% deutlich rückläufige Tendenz aufwies. Offenbar war bereits wieder einweiterer teilweiser Abbau zum Oxid erfolgt.

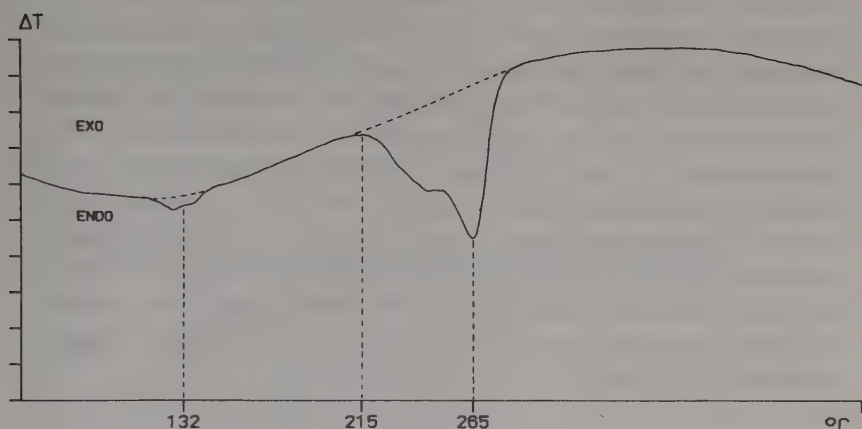


Abb. 76: Thermogramm des bei 167°C entwässerten Plutonylnitrats
(DTA ohne Feuchtigkeitsausschluß in Luft aufgenommen)

Das von diesem Stadium erhaltene Linienmuster im Debye-Scherrer Diagramm weist erneut starke Veränderungen auf, wobei die Zahl der Linien deutlich abnahm, und wenige, intensive Reflexe zu beobachten waren. Vermutlich entspricht dieses Diagramm der wasserfreien Spezies.

Im folgenden sollte nun das Verhalten der Substanz bei schrittweiser, weiterer Erhöhung der Temperatur beobachtet werden.

Die Probe wurde nun im Vakuum auf 190°C erhitzt, und die Temperatur für 1.5h konstant gehalten. Eine Massendifferenz von 2.4% repräsentierte erneut die weitere Zersetzung der Substanz.

Im Röntgendiagramm der Substanz zeigte sich jetzt eine deutliche Abnahme der Reflexschärfe sowie ganz schwache, unscharfe PuO_2 -Reflexe.

Weiteres Erhitzen der Substanz unter Vakuum für 1h auf 215°C führte zu einer Massenabnahme von 14.59%. Dieser nun relativ große Massenverlust beruht jetzt auf der rapiden Zersetzung der Substanz, die nach den durchgeführten DTA-Thermogrammen bei 215°C einsetzt. Nach dem beobachteten Massenverlust ist eine etwa 50%ige Zersetzung der Substanz anzunehmen.

Im Röntgendiagramm waren demzufolge nur mehr sehr diffuse Reflexe der

wasserfreien Spezies zu erkennen, wohingegen jetzt deutlich die PuO_2 -Reflexe an Schärfe gewonnen hatten. Linien, die auf eine zusätzlich auftretende Oxid-Phase hinweisen, konnten nicht gefunden werden. Dieser letzte Versuchsabschnitt zeigte also, daß die Zersetzung der Substanz auch unter relativ milden Bedingungen direkt zum PuO_2 führt bzw. eventuell intermediär gebildetes PuO_3 unter diesen Bedingungen nicht zu fassen ist, sondern simultan unter Bildung des Dioxids Sauerstoff abspaltet. Nachfolgende Stichtogramme in der Abb. 78 zeigen die Veränderungen während der einzelnen Temperphasen. Dabei erscheinen die in den Röntgendiagrammen beobachteten Veränderungen im Vergleich zur thermogravimetrisch bestimmten Zusammensetzung der Substanz verzögert (langsamer Umbau des Gitters bei niedrigerer Temperatur).

Zusammenfassung

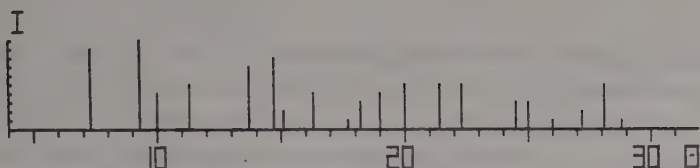
Aus dem Ablauf des Versuchs ging hervor, daß auch unter Zuhilfenahme von Ölpumpen-Vakuum die wasserfreie Nitratphase infolge der ungemein festen Bindung der letzten beiden Hydratwassermoleküle durch Anwendung moderater Temperaturen nicht exakt stöchiometrisch erhalten werden konnte. Unter Umständen könnte der Einsatz von Hochvakuum hier doch noch zum Erfolg führen, jedoch stand bei der Durchführung des Versuchs keine geeignete HV unter aktiven Bedingungen zur Verfügung. Durch die stufenweise Versuchsführung konnte jedoch die Stufe des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zumindest röntgenographisch gefaßt werden.

Somit verläuft der thermische Abbau der Plutonylnitrat-Hydrate analog den entsprechenden Uranylnitrat-Hydraten (93, 95).

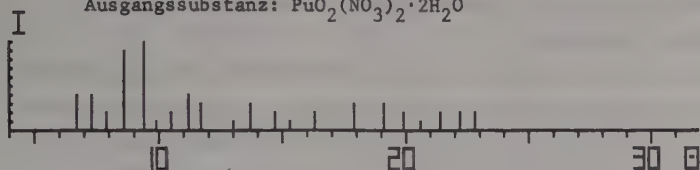
Ebenso konnte gezeigt werden, daß die Oxidationsstufe $\text{Pu}(\text{VI})$ in der Probe durch den Entwässerungsvorgang nicht verändert wird.



Abb. 77: Uranylnitrat-Monohydrat ASTM 21-1430



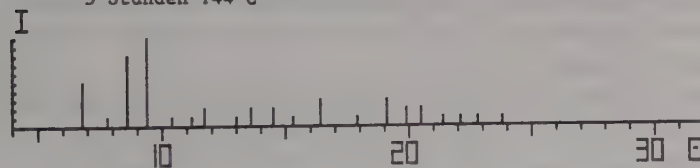
Ausgangssubstanz: $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



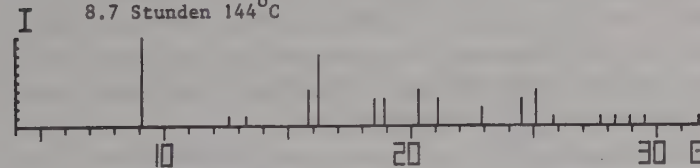
3 Stunden 130°C



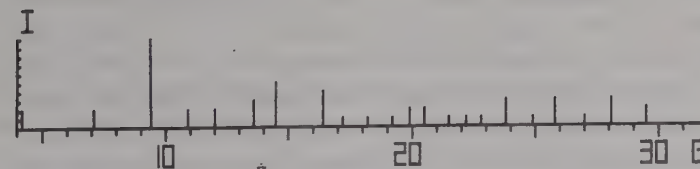
5 Stunden 144°C



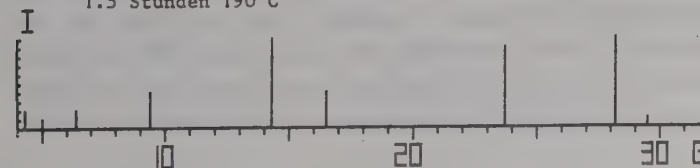
8.7 Stunden 144°C



3.5 Stunden 167°C



1.5 Stunden 190°C



1 Stunde 215°C

Abb. 78: Abbaustadien von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen im Vakuum

8.5 Löslichkeitsverhalten von Plutonylnitraten in 14m und 21m HNO_3

Zur Bestimmung der Löslichkeit von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde eine gesättigte Pu(VI)-Nitrat Lösung in 14m HNO_3 über kristallinem $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ coulometrisch untersucht.

Zur Präparation der gesättigten Lösung wurde eine 14m salpetersaure Pu(VI)-Lösung (frisch oxidiert, Am abgereichert) im Luftstrom bei Zimmertemperatur eingedunstet, so daß sich genügend Festkörper bildete. Diese Nitratphase wurde röntgenographisch als Plutonylnitrat-Trihydrat identifiziert.

Die gesättigte Mutterlauge wurde zur Äquilibration gut durchgerührt und über Nacht stehen gelassen. Nach erneutem Rühren und Zentrifugieren der ausgeschiedenen Kristalle wurde eine Probe von 50 Mikrolitern für eine coulometrische Gehaltsbestimmung bei einer Temperatur von 23°C entnommen. Die Konzentration der gesättigten Lösung bei 23°C konnte so überschlagsmäßig zu 448mg Pu/ml bei einem prozentualen Anteil von 95,7% Pu(VI) ermittelt werden.

Bei einem zweiten Versuch mit einer anderen gesättigten Pu-Lösung (14m HNO_3) über $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnte die Löslichkeit zu 422mg Pu/ml bestimmt werden. Diese Lösung wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Durch Wägung von 50 Mikrolitern der gesättigten Lösung in einer Mikropipette ließ sich die Dichte der Lösung zu $1,85\text{g/cm}^3$ bestimmen. Damit beträgt die Löslichkeit des Trihydrats in 14m HNO_3 242g Pu/kg Lösung bzw. 228g Pu/kg Lösung (2.Löslichkeitsversuch).

Die Pu(VI)-Nitrat-Suspension in der gesättigten Mutterlauge wurde während eines Untersuchungszeitraumes von etwa 70 Tagen im geschlossenen Gefäß beobachtet. Dabei zeigte sich, daß sich die Farbe der überstehenden Lösung zunächst verdunkelte, und schließlich eine deutliche grüne Färbung zu beobachten war. Die Suspension begann kräftig zu gasen, wobei sich die viskose Lösung unter Schäumen aufblähte. Durch gelegentliches Umschütteln wurde zur Äquilibration die Lösung mit dem Bodenkörper in gründlichen Kontakt gebracht, wobei der Schaum auf der Lösung zusammenfiel. Zur Probennahme wurde das Vorratsgefäß nach kräftigem Schütteln in einem Zentrifugenglas zentrifugiert, um den Bodenkörper abzusedimentieren. Anschließend wurde eine 20 bzw. 50 Mikrolitern

ter-Probe coulometrisch untersucht. Dabei konnte sowohl ein langsames, konstantes Ansteigen der Pu-Konzentration in der gesättigten Lösung festgestellt werden als auch ein deutliches Anwachsen von Pu(IV) infolge Autoradiolyse der hochkonzentrierten Lösung.

In Abbildung 79 ist der zeitliche Verlauf der Autoreduktion in der überstehenden, gesättigten Lösung aufgetragen: Der lineare Gang der Reduktion ist deutlich erkennbar.

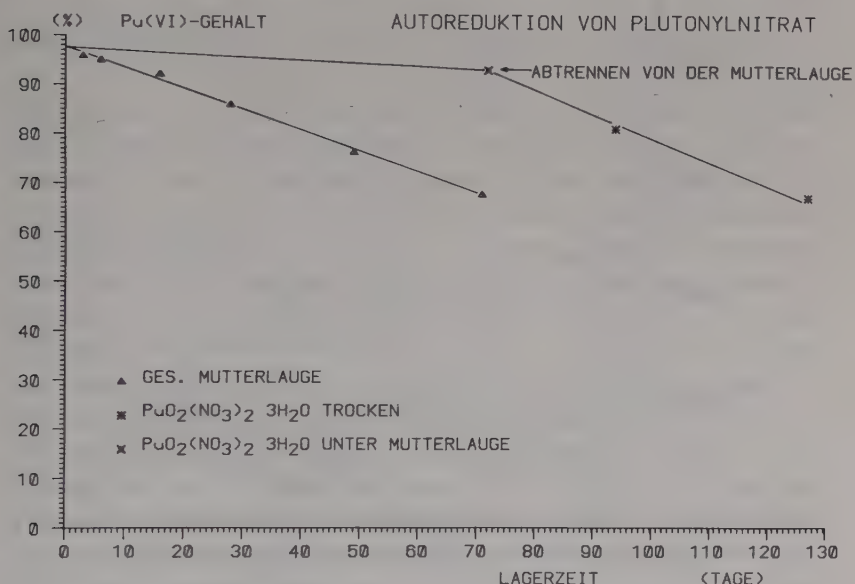


Abb. 79: Autoreduktion von Pu(VI) in 14m HNO_3 bei Anwesenheit von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

In der Abbildung 80 wurde versucht, das Ansteigen der Pu-Konzentration in der gesättigten Lösung mit der anwachsenden Pu(IV)-Menge in Lösung in Zusammenhang zu bringen. Wie ersichtlich, liegt eine lineare Beziehung zwischen Sättigungskonzentration und dem in Lösung vorliegenden Pu(IV)-Anteil vor. Die sinnvolle Extrapolation der erhaltenen Gerade auf höhere Pu-Konzentrationen ist jedoch nur bis zur Sättigungskonzentration von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ in 14m HNO_3 möglich.

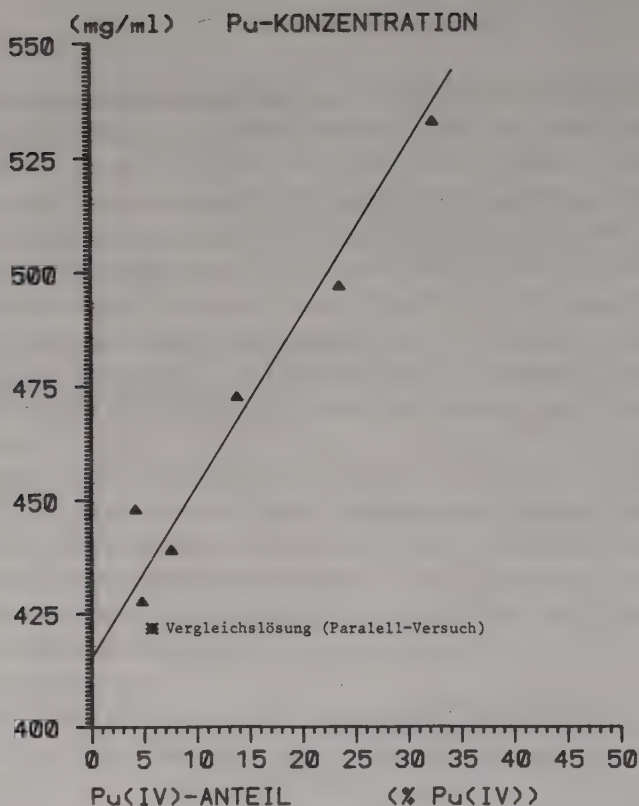


Abb. 80: Abhängigkeit der Löslichkeit vom Pu(IV)-Anteil (14m HNO_3 mit kristallinem $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper, $T = 21-22^\circ\text{C}$)

Die scheinbare Zunahme der Löslichkeit des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dürfte also lediglich auf die Koexistenz des besser löslichen Pu(IV) in Lösung zurückzuführen sein. Gegen Ende der Versuchsreihe wurde nach Bestimmung der Pu-Konzentration und der Oxidationsstufen-Verteilung der überstehenden Lösung auch der Bodenkörper untersucht. Die restliche überstehende Mutterlauge wurde hierfür abpipettiert und der kristalline Bodensatz durch Wälzen auf Filterpapier von Mutterlauge-Resten befreit. Nach kurzem Stehen an der Luft wurden die braunen, trockenen Kristalle in ein Glas abgefüllt. Eine 12.73mg Probe wurde coulometrisch untersucht. Es errechnete sich dabei ein Pu-Gehalt von 52%, was größenordnungsmäßig dem Pu-Gehalt des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Die röntgenographische Untersuchung einer weiteren Probe manifestierte ebenfalls das Vorliegen des Trihydrats.

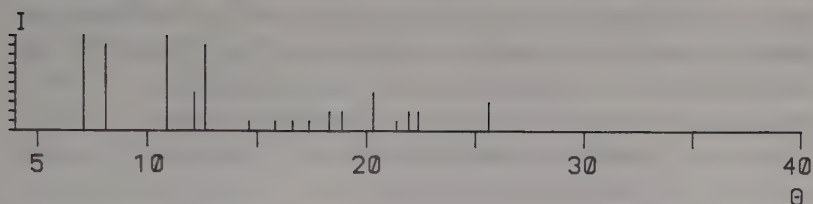


Abb. 81: Bodenkörper von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nach 72 Tagen entnommen

Während jedoch der Pu(VI)-Anteil der überstehenden Lösung nach 71 Tagen Lagerzeit nur mehr 67.9% Pu(VI) betrug, enthielt das Plutonium des als Bodensatz vorliegenden $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ noch einen Pu(VI)-Anteil von 93.3%. (Vergl. Abb. 79). Dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen, nach denen Pu(VI) in 14m HNO_3 auch bei hohen Pu-Konzentrationen sehr stabil ist, bei festen Pu(VI)-Nitratphasen jedoch relativ rasche Autoreduktion des Pu(VI) auftritt. (Vergleiche Kap. 7.2). So wäre bei einer Lagerung des festen Plutonylnitrats ohne Mutterlauge nach etwa 70 Tagen das Vorliegen von bereits 50% Pu(IV) zu erwarten. Die Ursache für diese Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse könnte in Gleichgewichtsreaktionen zwischen Lösung und Festkörper liegen: Durch ständigen Pu-Austausch zwischen Bodenkörper und Lösung infolge der Lösungsgleichgewichte ist es denkbar, daß im Kristall gebildetes Pu(IV) in die Lösung freigesetzt wird und im folgenden nicht mehr in den Kristall eingebaut werden kann. Plutonyl-Ionen aus der Mutterlauge können jedoch das durch Reduktion gebildete Pu(IV) im Kristallgitter ersetzen, wobei bilanzmäßig die sechswertige Oxidationsstufe im Kristall weitgehend erhalten bleibt, in Lösung jedoch abnimmt.

Zum Vergleich wurde auch das System $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 21m HNO_3 untersucht. Hierfür wurde $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Einengen einer 21m salpetersauren Pu(VI)-Lösung präpariert. Nach dem Erkalten wurde ein Teil der ausgeschiedenen Kristalle separiert und nach dem Trocknen auf Filterpapier im verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Die restliche Kristallmenge wurde ebenfalls im verschlossenen Gefäß unter der Mutterlauge aufbewahrt.

Im folgenden wurde wieder die Pu-Sättigungskonzentration der Lösung,

und die Abnahme des Pu(VI)-Anteils in Lösung sowie von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter der Mutterlauge während 60 Tagen untersucht. Diese Ergebnisse wurden mit dem trocken gelagerten $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verglichen. Die Probennahme erfolgte wie zuvor bei der 14m Lösung beschrieben.

Aus der Abb. 82 sind die im Untersuchungszeitraum gemessenen Pu-Konzentrationen der gesättigten Lösung zu entnehmen. Deutlich ist wiederum ein Anstieg der Pu-Konzentration zu beobachten. Außerdem wurde versucht, wieder eine Korrelation zwischen Sättigungskonzentration und anwachsendem Pu(IV)-Anteil in Lösung aufzuzeigen. Aufgrund der geringen Anzahl an Meßpunkten ist jedoch der genaue Kurvenlauf in diesem Fall nicht zu bestimmen.

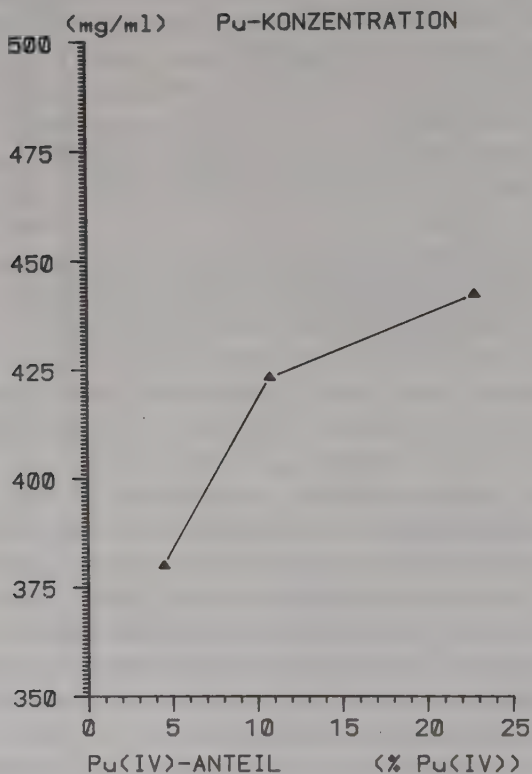
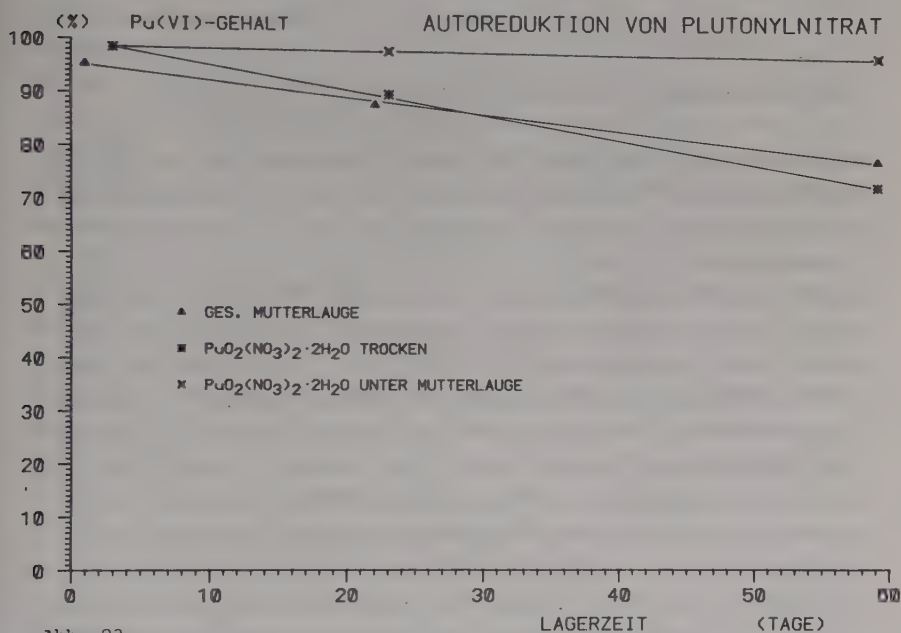


Abb. 82: Abhängigkeit der Löslichkeit vom Pu(IV)-Anteil (21m HNO_3 mit kristallinem $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper, $T = 22-23^\circ\text{C}$)

In der Abb. 83 sind die Stabilitätsverhältnisse von Pu(VI) im System $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / 21\text{m HNO}_3$ dargestellt: Wie bereits beim Trihydrat in 14m HNO_3 bleibt die Oxidationsstufe +(VI) im Dihydrat unter der Mutterlauge stabilisiert, während der Gehalt von Pu(IV) in der Mutterlauge stetig zunimmt. Das zum Vergleich trocken gelagerte $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt hingegen die erwartete Autoreduktionserscheinung.



Gegen Ende des Versuchszeitraums wurde der braune, kristalline Bodenkörper röntgenographisch untersucht, wobei das unveränderte Linienmuster des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erkennen war.

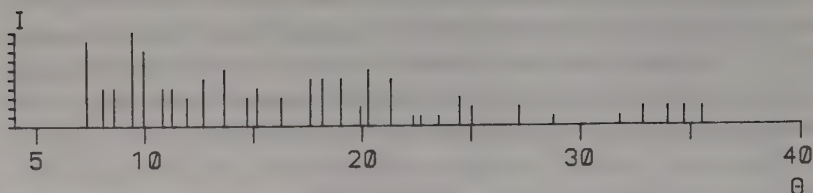


Abb. 84: Bodenkörper von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach 60 Tagen entnommen

Krevinskaia et al. (92) kamen bei ihren Untersuchungen zur Löslichkeit von Plutonylnitrat-Hexahydrat in 13m HNO_3 zu anderen Ergebnissen (Wie im Kap. 8.2 dargelegt, handelt es sich dabei möglicherweise nicht um das Hexahydrat):

So betrug die Anfangslöslichkeit des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 117 - 121g Pu/kg Lösung, lag also erheblich unter den Werten, die im Rahmen dieser Arbeit für das Trihydrat erhalten worden waren. Zudem wurde noch eine Abnahme der Löslichkeit innerhalb von 21 Tagen auf 65 - 67g Pu/kg Lösung beobachtet. Dabei trat ein Farbwechsel des Bodenkörpers von Pink nach Dunkelrot auf, und es konnte ein Molverhältnis $\text{Pu}:\text{NO}_3$ von 1:3 festgestellt werden. Ferner wurde ein erheblicher Unterschied im Absorptionsspektrum dieser Substanz von den Plutonylnitrat-Hydraten beobachtet:

Es werden u.a. eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden in die kurzwellige Region und das Auftreten von neuen breiten und diffusen Banden bei niedriger Wellenlänge im Spektrum beschrieben. Dies spräche unter Umständen für das Auftreten von Pu(IV) , jedoch wird von den Autoren ein Wechsel in der Oxidationsstufe des Plutoniums während des Versuchszeitraumes bestritten. Die Autoren führen diese Erscheinung auf einen hypothetischen Festkörper von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zurück, der sich aus der Lösung ausscheiden soll. Detailliertere, analytische Angaben sowie röntgenographische Untersuchungen des Bodenkörpers werden jedoch leider nicht erwähnt.

8.6 Präparation von Pu(VI)/U(VI)-Mischnitrat

Für die eventuelle Lagerung und den Transport von U/Pu-Mischkernbrennstoffen in Form fester Nitrate ist es wichtig, daß Uran und Plutonium in homogener Verteilung in den betreffenden Nitraten vorliegen. Hierfür ist die Existenz von echten Uranyl/Plutonyl-Mischnitraten Voraussetzung. Es sollte daher überprüft werden, ob Uran(VI) und Plutonium(VI) eine lückenlose Reihe von Mischnitraten bilden.

Für die Darstellung der Mischnitrate wurden zunächst Pu(VI)/U(VI)-Lösungen mit entsprechendem Pu/U-Verhältnis durch Verschneiden berechneter Volumina von 14m salpetersauren Pu(VI)- und U(VI)-Stammlösungen bekannter Konzentrationen hergestellt. Die betreffenden Lösungen wurden unter einer IR-Lampe solange vorsichtig eingeeengt, bis beim Abkühlen das feste Nitrat auskristallisierte. Dabei wurde darauf geachtet, daß das gebildete Nitrat neben ausreichend Mutterlauge vorlag. Dies schien erforderlich, um Aussagen über die U/Pu-Stöchiometrie in den gebildeten Nitratphasen treffen zu können.

Nach Abpipettieren der Mutterlauge wurden die jeweiligen Mischnitrate im Kristallisationsgefäß locker verteilt und über NaOH-Plättchen über Nacht getrocknet. Die mittels DTA und Coulometrie erhaltene Stöchiometrie der auskristallisierten Mischnitrate wich etwas von der berechneten Zusammensetzung der Ausgangslösungen ab.

Auf diese Weise wurden folgende Mischnitrate erhalten, die sich zwischen dem Uranylнитrat und Plutonylnitrat einreihen.

Berechnete Zusammensetzung
der Ausgangslösungen

Beobachtete Stöchiometrie
der Mischnitrate

U : Pu = 1 : 0

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

U : Pu = 9.5 : 0.5

$\text{U}_{0.96}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

U : Pu = 9 : 1

$\text{U}_{0.92}\text{Pu}_{0.08}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

U : Pu = 8 : 2

$\text{U}_{0.84}\text{Pu}_{0.16}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

U : Pu = 5 : 5

$\text{U}_{0.52}\text{Pu}_{0.48}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

U : Pu = 2 : 8

$\text{U}_{0.15}\text{Pu}_{0.85}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

U : Pu = 0 : 1

$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

8.6.1 Eigenschaften der dargestellten U/Pu-Mischnitrate

Die dargestellten U/Pu-Mischnitrate sind gut kristallisierte Verbindungen und bilden flache bis würfelförmige Kristalltafeln.

Während das $\text{U}_{0.96}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ noch von goldgelber Farbe ist, geht die Farbe beim $\text{U}_{0.92}\text{Pu}_{0.08}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bereits in kräftiges Bernsteinengelb über und vertieft sich mit zunehmendem Pu(VI)-Gehalt. Beim $\text{U}_{0.15}\text{Pu}_{0.85}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wird nahezu die dunkelbraune Farbe des reinen $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erreicht.

Die von den Uranylнитrat-Hydraten bekannte, kräftige grüngelbe Fluoreszenz im langwelligen ultravioletten Licht geht bei den U/Pu-Mischnitrat-ten vollständig verloren. Selbst das $\text{U}_{0.96}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ besitzt keinerlei Fluoreszenz mehr. Um die Grenzen für das Aussetzen der Fluoreszenz zu ergründen, wurde ein U(VI)/Pu(VI)-Mischnitrat mit 0.5% Plutonium und 99.5% Uran präpariert. Bereits bei diesem geringen Plutoniumanteil war die UV-Fluoreszenz des gesamten Mischnitrats auf etwa ein Viertel der Leuchtkraft des reinen Uransalzes abgesunken.

Die Tatsache, daß bei den Mischnitrat-ten jeweils die gesamte Substanz keine Fluoreszenz mehr zeigte und keinesfalls fluoreszierende Bereiche aufwies, deutete bereits darauf hin, daß Uranylнитrat und Plutonylnitrat nicht nebeneinander vorlagen, sondern echte Mischkristalle bildeten. Versuche, die Fluoreszenz beim $\text{U}_{0.96}\text{Pu}_{0.04}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durch Abkühlen der Substanzen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs anzuregen bzw. die Emission beim $\text{U}_{0.995}\text{Pu}_{0.005}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zu steigern, schlugen fehl.

Die gesamte Palette der U(VI)/Pu(VI)-Mischnitrate ist in Wasser und Salpetersäure sehr gut löslich.

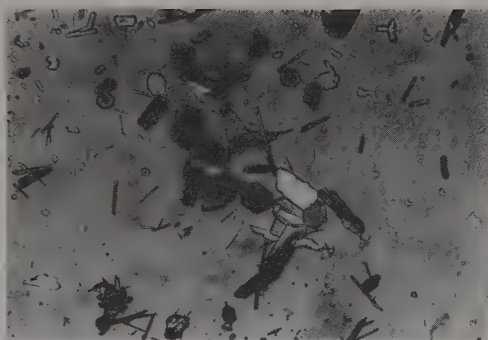


Abb. 85: Kristalle von $U_{0.92}Pu_{0.08}O_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ im polarisiertem Licht
(Bildausschnitt $1 \times 0.7 \text{ mm}$).

8.6.2 Röntgenographische Untersuchungen

Von den erhaltenen Mischnitratphasen wurden Debye-Scherrer Röntgenaufnahmen angefertigt. Dabei zeigte sich, daß unter den beschriebenen Präparationsbedingungen aus $14m \text{ HNO}_3$ auf der uranreichen Seite des Systems die U/Pu-Mischnitrate mit der Trihydrat-Struktur erhalten wurden, während auf der plutoniumreichen Seite die Struktur des $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ vorlag (Abb. 86).

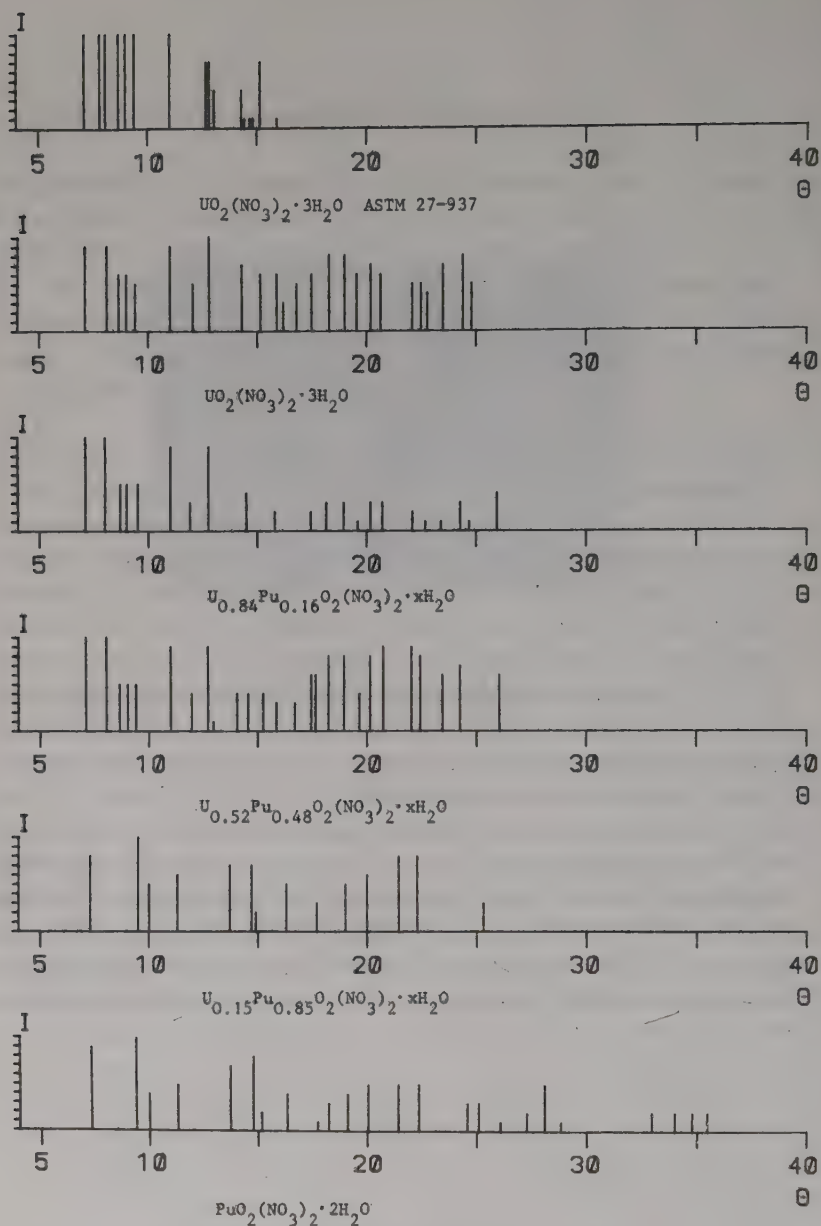


Abb. 86: Strichdiagramme der Pu(VI)/U(VI)-Mischnitrate

Tab. 25: Röntgendaten von $\text{U}_{0.84}\text{Pu}_{0.16}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

THETA _{OBS.}	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
7.1	10	6.234	6.216	0 1 0
8	10	5.537	5.523	0 0 1
8.7	5	5.094	5.129	$\bar{1}$ 0 1
9	5	4.926	4.953	1 0 0
9.5	5	4.669	4.667	1 1 $\bar{1}$
11	9	4.038	4.056	$\bar{1}$ 1 0
11.9	3	3.737	3.714	1 1 0
12.75	9	3.491	3.495	$\bar{1}$ 1 1
14.5	4	3.078	3.078	1 2 $\bar{1}$
15.8	2	2.83	2.831	$\bar{2}$ 0 1
17.45	2	2.57	2.565	$\bar{2}$ 0 2
18.15	3	2.474	2.477	2 0 0
18.95	3	2.373	2.374	$\bar{1}$ 2 1
19.6	1	2.297	2.298	1 1 $\bar{3}$
20.18	3	2.234	2.232	2 1 0
20.72	3	2.178	2.177	2 1 $\bar{3}$
22.1	2	2.048	2.044	1 $\bar{2}$ 2
22.7	1	1.997	2.002	0 $\bar{1}$ 3
23.4	1	1.94	1.942	1 3 $\bar{3}$
24.28	3	1.874	1.874	$\bar{3}$ 0 2
24.68	1	1.845	1.847	$\bar{3}$ 0 1
25.95	4	1.761	1.764	2 3 $\bar{1}$

Tab. 26: Röntgendaten von $U_{0.52}Pu_{0.48}O_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$

THETA _{OBS.}	I	d _{OBS.}	d _{CAL.}	hkl
7.1	10	6.234	6.255	0 1 0
8.05	10	5.503	5.548	0 0 1
8.65	5	5.123	5.145	$\bar{1}$ 0 1
9.03	5	4.91	4.936	1 0 0
9.4	5	4.718	4.733	1 1 $\bar{1}$
11	9	4.038	4.051	$\bar{1}$ 1 0
11.97	4	3.715	3.72	1 1 0
12.72	9	3.5	3.492	1 1 $\bar{2}$
12.97	1	3.433	3.41	0 $\bar{2}$ 1
14.05	4	3.174	3.17	$\bar{1}$ 0 2
14.55	4	3.067	3.06	0 $\bar{1}$ 2
15.25	4	2.93	2.941	1 2 $\bar{2}$
15.85	3	2.821	2.827	$\bar{2}$ 0 1
16.7	3	2.682	2.68	2 1 $\bar{2}$
17.45	6	2.57	2.569	1 $\bar{2}$ 1
17.65	6	2.541	2.543	1 2 0
18.25	8	2.461	2.463	1 1 1
18.95	8	2.373	2.374	$\bar{1}$ 2 1
19.65	4	2.291	2.298	0 $\bar{3}$ 1
20.15	8	2.237	2.234	1 3 $\bar{2}$
20.75	9	2.175	2.173	1 3 $\bar{1}$
22.05	9	2.053	2.058	1 $\bar{2}$ 2
22.45	8	2.018	2.021	0 $\bar{1}$ 3
23.45	6	1.936	1.931	2 0 1
24.25	7	1.876	1.874	$\bar{3}$ 0 2
26.05	6	1.755	1.761	1 1 2

Tab. 27: Vergleich der Röntgendaten der Pu(VI)/U(VI)-Mischnitrate

	a	b	c	α	β	γ
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ASTM (93)	5.63	6.87	7.20	116.3	120.4	82.0
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.70	6.99	7.10	116.4	119.5	82.0
$\text{U}_{0.84}\text{Pu}_{0.16}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.72	6.88	6.96	114.8	119.6	82.2
$\text{U}_{0.52}\text{Pu}_{0.48}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.73	6.98	7.04	116.0	120.1	81.2
=====						
System Triklin						

8.6.3 Thermischer Abbau der Mischnitrate

Die dargestellten U/Pu-Mischnitrate wurden an der DTA unter Argon thermisch abgebaut. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $5^\circ\text{C}/\text{min}$ bei einer erreichten Endtemperatur von $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Die pro Versuch eingesetzten Substanzmengen beliefen sich auf $15\text{--}25\text{ mg}$.

Auch die DTA-Untersuchungen veranschaulichen, daß die uranreicheren Nitratphasen in ihrem thermischen Abbauverhalten dem Uranyl nitrat-Trihydrat glichen, während die plutoniumreichen Nitrate dem $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ähnelten (Abb. 87).

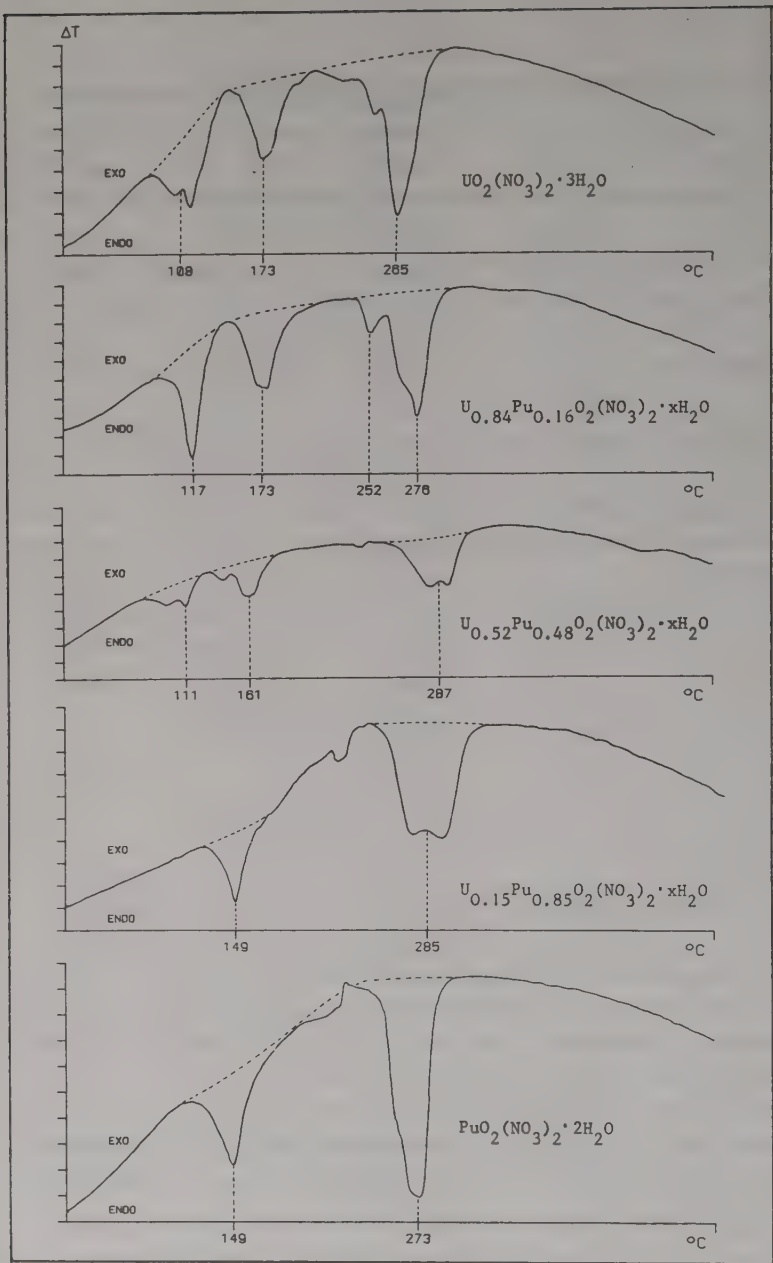


Abb. 87: Thermischer Abbau der Plutonyl/Uranyl-Mischnitrate

Die röntgenographische Untersuchung der aus den Mischnitraten entstandenen Oxide zeigte, daß ein zweiphasiges System von PuO_2 neben U_3O_8 vorlag. Im Falle des thermischen Abbaus der Ammonium-Plutonyl/Uranyltricarbonate $(\text{NH}_4)_4\text{Pu}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3$ konnte jedoch gezeigt werden (53), daß beim Behandeln mit einem Argon-Wasserstoffgemisch während des Kalzinierens ein einphasiges Mischoxid $\text{Pu}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2$ erhalten wird. Somit sollte auch im Falle der Mischnitrate bei einem entsprechend geführten Ofenprozeß ein einphasiges Pu/U-Mischoxid resultieren.

8.6.4 Bestimmung des Kristallwassergehaltes

Der Kristallwassergehalt der erhaltenen U(VI)/Pu(VI)-Mischnitrate wurde mit Hilfe eines Moisture Analyzers ermittelt. Dabei zeigte sich, daß der Wassergehalt mit zunehmendem Urangehalt des Mischnitrats zunahm, und schließlich bei der Stufe des Trihydrats anzusiedeln ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den beobachteten Röntgendiagrammen.

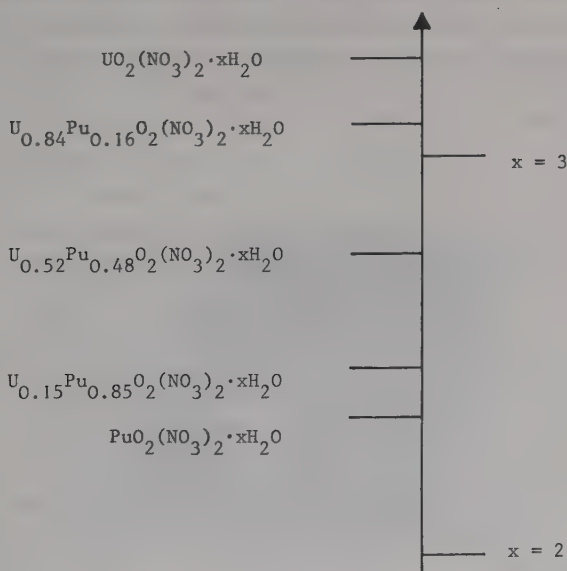


Abb. 88: Kristallwassergehalt der dargestellten Uranyl/Plutonyl-Mischnitrate

8.7 Autoradiolyse von Pu(VI)-Nitraten und Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten

Die Hydrate des kristallinen Plutonylnitrats sowie auch die wasserfreie Nitratphase besitzen infolge der starken Alpha-Strahlung (beim vorliegenden Isotopengemisch auch infolge Beta- und Gamma-Strahlung) und der damit verbundenen, radiolytischen Zersetzung nur eine begrenzte Haltbarkeit.

Von der Mutterlauge isolierte, optisch klare Kristalle verloren bereits nach einigen Stunden ihre Transparenz. Nach einigen Tagen waren in den Kristallen unter dem Mikroskop helle Einschlüsse erkennbar. Nach etwa 14 Tagen besaßen die Kristalle einen glimmerartigen Glanz, und die Farbe hellte sich zunehmend nach Graubeige auf. Die Kristalle begannen nun sich infolge der Gaseinschlüsse in einer Vorzugsrichtung schieferartig aufzuspalten. Bei einem großen Kristall von $\text{Pu}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Maße: $10 \times 10 \times 6 \text{ mm}$, Gewicht: 0.861 g) erfolgte ein regelrechtes Zerplatzen (Krepitieren) in zunächst 3 plattenförmige Fragmente mit glatter Bruchfläche. Der Kristall wurde freundlicherweise von M. Böhm zur Untersuchung zur Verfügung gestellt (77). (Vergl. Abb. 89, 90).

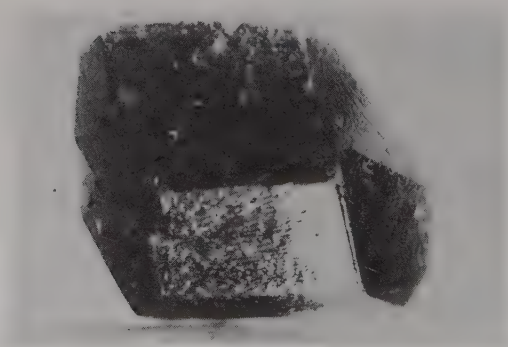


Abb. 89: Plutonylnitratkristall mit geringem Urangehalt 1 Tag nach Isolierung aus der Mutterlauge (Bildausschnitt $14 \times 9.5 \text{ mm}$)



Abb. 90: Der gleiche Kristall nach 2 Monaten Lagerzeit

Die sich bildenden Fragmente wurden dabei auseinandergeschleudert. Schließlich bildete sich auch aus großen Kristallen ein beiges, lockeres Pulver, welches aus kleinen Schüppchen bestand. Dieses selektive Aufspalten in einer Achsenrichtung spricht für das Vorliegen einer Art Schichtgitter, dessen Schichten relativ leicht durch die entstehenden Radiolysegase auseinandergesprengt werden können. Vermutlich handelt es sich bei den Spaltflächen um die Schichten parallel zur 100 Kristallebene, in denen Kristallwasser durch Wasserstoffbrückenbindungen fixiert ist (102).

Mit diesem Vorgang ging die totale Zerstörung des Kristallgitters einher. So konnten bereits im Debye-Scherrer Diagramm binnen weniger Wochen keine Reflexe mehr festgestellt werden. Nach über 7 Monaten Lagerzeit waren die Schuppen teilweise zu feinem Pulver zerfallen und besaßen nun eine schmutziggüne Farbe. Beim Auflösen der Nitrate in H_2O oder verdünnter bzw. konzentrierter HNO_3 setzte bereits bei kurzgelagerten Proben eine lebhaft Gasentwicklung ein. Dabei wurden bislang im Kristall eingeschlossene Radiolysegase freigesetzt. Während jedoch nur wenige Wochen alte Pu-Nitrate leicht in Wasser löslich waren, zeigten mehrere Monate gelagerte Proben nach nahezu quantitativer Autoreduktion

des enthaltenen Plutoniums zum Pu(IV) beim Auflösen in H_2O schnell eine Grünfärbung der entstandenen Lösung. Schließlich bildete die Lösung einen grasgrünen, feinen Niederschlag von Pu(IV)-Polymer aus, der praktisch das gesamte Plutonium der Lösung ausfällte.

An einer Probe $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde dieses Löslichkeitsverhalten über längere Zeit untersucht. Sechs Monate nach der Präparation der Substanz wurden jeweils ca. 50mg der beigen, schuppenartig zerfallenen Kristalle in 1ml dest. H_2O bzw. in 1ml 2m HNO_3 aufgenommen. In beiden Fällen lösten sich die Proben zunächst unter Gasentwicklung vollständig auf (Ein sehr geringer hellbeiger Rückstand kleiner 1mg dürfte bei der Herstellung der Substanz durch Thermolyse entstandenes PuO_2 sein.). Während jedoch in 2m HNO_3 eine ockerbräunliche Lösung entstand, bildete sich in H_2O zunächst eine olivgrünstichige Lösung. Die Färbung der Lösung wurde allmählich kräftiger und war nach 3h intensiv grasgrün. Für eine spektralphotometrische Analyse wurde eine weitere Probe des Nitrats in H_2O gelöst und vermessen. Es zeigte sich ein typisches Pu(IV)-Polymer Spektrum mit der charakteristischen Zunahme der Absorption unterhalb von 500nm.

Durch Erhitzen unter einer IR-Lampe konnte schließlich das kolloide Polymer geflockt werden, wobei ein grasgrüner, schleimiger Niederschlag entstand, und die überstehende Lösung sich vollständig entfärbte.

Die Probe in 2m HNO_3 blieb hingegen bei gleicher Behandlung vollständig in Lösung. Diese Lösung zeigte auch noch nach weiteren 17 Monaten Lagerung keinerlei Ausbildung eines Bodenkörpers.

Von der untersuchten Nitrat-Probe wurde eine coulometrische Analyse angefertigt, die nur mehr einen Pu(VI)-Gehalt von 10,4% aufwies. Der Gesamt-Plutonium-Gehalt der Substanz betrug 58,17%.

Eine ebenfalls angefertigte DTA zeigte, daß der beim $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auftretende, stark endotherme Zersetzungs-Peak bei ca. 260°C zu tieferer Temperatur von 237°C verschoben war und nur mehr sehr schwach ausgeprägt war. Der endotherme Peak bei 150°C (Dehydratisierung und Schmelzpunkt) bei der frisch präparierten Substanz zeigte im Falle der gelagerten Probe eine starke Verbreiterung.

Aus der PuO_2 -Auswaage des DTA-Versuchs errechnete sich ein Pu-Gehalt von 60,7% Pu in der Probe. Diese prozentuale Erhöhung des Pu-Gehaltes, die auch bei der coulometrischen Analyse zu beobachten war, dürfte auf

den teilweisen Abbau der Substanz durch Radiolyse zurückzuführen sein. Dieser scheint jedoch nur soweit fortgeschritten zu sein, daß die Löslichkeit der Substanz kaum beeinträchtigt wurde (Übereinstimmung von Coulometrie und gravimetrischer Pu-Bestimmung durch DTA).

Nach insgesamt 23 Monaten Lagerzeit wurde eine weitere Analyse der Substanz durchgeführt. Die Probe besaß nun eine dunkelgrüne Farbe und beinhaltete einige dunkle Flitter.

Beim Auflösen der Substanz (nur sehr geringe Gasentwicklung) entstand jedoch bereits in 1m HNO_3 eine grünliche Lösung. Ein Teil der Substanz bildete einen unter diesen Bedingungen unlöslichen, grünlichbeigen Rückstand.

Von der gebildeten Lösung wurde ein Teil in 10%iger HClO_4 zur spektral-photometrischen Untersuchung aufgenommen.

Das erhaltene Spektrum zeigte jedoch kein kolloides, in der Lösung vorliegendes Pu-Polymer. Dies war offenbar bereits ausgeflockt und bildete den erhaltenen Bodenkörper. Interessanterweise war jedoch in der Lösung ein nicht unerheblicher Anteil an Pu(VI) vorhanden.

Eine weitere 50mg Probe der Substanz wurde in 1ml 2m HNO_3 aufgenommen. Unter geringer Gasentwicklung entstand sofort eine grünliche, klare Lösung. Etwa 50% der eingesetzten Probe blieben jedoch als unlöslicher, krümeliger Rückstand von inhomogener beiger bis schwarzbrauner Farbe zurück. Nach wenigen Minuten flockte wiederum das zunächst kolloid gelöste, grüne Polymer als feiner, grünlicher Niederschlag aus. Die überstehende, klare Lösung war von beigebrauner Farbe. Der auch noch nach Stunden unlösliche, krümelige Rückstand wurde durch Aufschlämmen und Abpipettieren der feinteiligen Pu-Polymer Suspension abgetrennt und 1x mit 1m HNO_3 gewaschen. Ein kleiner Teil wurde mit Methanol gewaschen und nach dem Lufttrocknen röntgenographisch untersucht. Erwartungsgemäß war die Probe jedoch nahezu röntgenamorph und zeigte nur einige äußerst diffuse Linien. Jedoch konnte an Hand eines PuO_2 -Films gezeigt werden, daß die diffusen Filmschwärzungen an den Positionen auftraten, die den Linienlagen des PuO_2 entsprachen. Offensichtlich führt also die radiolytische Zersetzung des Pu(VI)-Nitrats schließlich zu oxidischen Phasen mit vorangelegter PuO_2 -Struktur. Die Hauptmenge des noch feuchten unlöslichen Rückstandes wurde mit 1ml 14m HNO_3 aufgenommen, wobei sich nur ein geringer Anteil auflöste. Beim Erwärmen löste sich jedoch die

gesamte Probe zu einer klaren, grünen Lösung auf (Hexanitratokomplex), die in HClO_4 aufgenommen und spektralphotometrisch untersucht wurde. Interessanterweise wies die aufgelöste Probe keinerlei Pu(VI) auf, sondern zeigte das reguläre Absorptionsspektrum von Pu(IV) in HClO_4 . Dies bedeutet, daß in der schwerlöslichen Pu-Komponente die Autoreduktion und die damit verbundenen, radiolytische Zersetzung besonders weit vorgeschritten zu sein scheint.

Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse wurde wiederum eine Probe des gelagerten Nitrats coulometrisch untersucht, wobei sich erwartungsgemäß ein stark verringerter Pu-Gehalt (in löslicher, coulometrisch erfaßbarer Form) von 36% ergab. In Übereinstimmung mit dem spektralphotometrischen Ergebnis betrug der Anteil von Pu(VI) 13.2%. Eine Erklärung für diesen hohen noch vorhandenen Pu(VI)-Gehalt konnte nicht gefunden werden, jedoch könnten Disproportionierungsreaktionen beim Auflösen der Substanz im Zusammenhang mit der Ausbildung des unlöslichen Pu-Polymers hierfür verantwortlich sein.

Zur Ermittlung der Löslichkeit des gelagerten Nitrates in 14m HNO_3 wurde eine Probe von etwa 20mg in 2ml konz. HNO_3 aufgenommen, wobei ein erheblicher Teil der Substanz sofort als grüner Pu(IV)-Hexanitratokomplex in Lösung ging. Ein geringer Teil der Substanz, in Form kleiner beiger Konglomerate, löste sich zunächst nur zögernd, war jedoch durch ständiges Rühren der Lösung nach etwa zwei Minuten in Lösung zu bringen. Es resultierte eine nahezu klare, grüne Lösung, die die praktisch vollständige Löslichkeit der Substanz bei Raumtemperatur in 14m HNO_3 auch nach sehr langer Lagerung dokumentiert. Ein Teil der Lösung wurde zur spektralphotometrischen Untersuchung in 10%iger HClO_4 aufgenommen. Dabei zeigte sich wiederum ein gewisser Anteil von Pu(VI), jedoch keinerlei Anzeichen auf Polymerbildung.

Der verbliebene Teil der klaren, grünen Lösung wurde mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt. Der sofortige Farbumschlag nach Beigebraun sprach wiederum für die Existenz des grünen Hexanitratokomplexes des Pu(IV), welcher nur in stärkerer HNO_3 existenzfähig ist und beim Verdünnen zerstört wird. Die resultierende Lösung blieb klar ohne nachträgliche Ausbildung von Festkörpern.

Das von der Substanz nach 23 monatiger Lagerung durch eine DTA erhaltene Thermogramm zeigte einen weiteren, starken Rückgang des Zerset-

zungspeaks sowie nun auch des breiten Entwässerungspeaks im Bereich von 90°C - 140°C . Aus der PuO_2 -Auswaage errechnete sich der sehr hohe Pu-Gehalt von 68,3% Pu in der Probe.

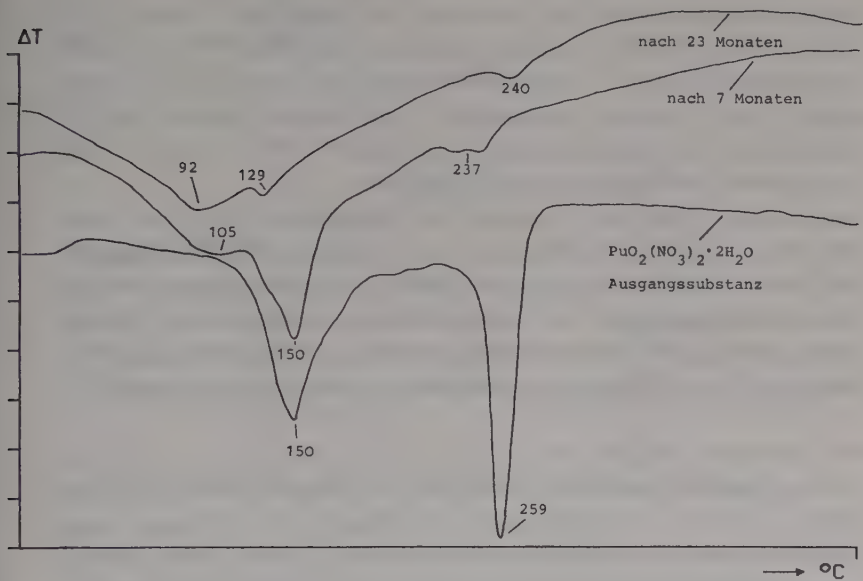


Abb. 91: DTA von Plutonylnitrat-Dihydrat nach 23 Monaten Lagerung

Diese Ergebnisse sprechen für einen nun sehr weit fortgeschrittenen radiolytischen Zerfall der Substanz, in der sich das Plutonium prozentual zunehmend anreichert und nun teilweise in relativ schwerlöslicher Form vorliegt. Wie bereits erwähnt, entsteht vermutlich allmählich eine oxidische Spezies, die schon eine vorangelegte PuO_2 -Struktur aufweist und demgemäß nur mehr unter energischeren Bedingungen wieder in Lösung zu bringen ist. Dies erklärt die Diskrepanz zum Ergebnis zur potentiostatischen Coulometrie, die nur den Plutoniumanteil der Substanz erfaßt, welcher in 10%iger HClO_4 in Lösung zu bringen war.

8.7.1 Autoreduktionskinetik von Pu(VI)-Nitraten und Pu(VI)/U(VI)-Mischnitraten

Zur Ermittlung des zeitlichen Autoreduktionsverlaufs von Plutonylnitraten und einigen der dargestellten Plutonyl/Uranyl-Mischnitraten wurden Proben dieser Nitrats in verschlossenen Gefäßen über mehrere Monate gelagert und die Abnahme des sechswertigen Plutoniums mittels Coulometrie quantitativ verfolgt. Darüberhinaus wurden ergänzende, qualitative Messungen am Spektralphotometer durchgeführt.

Zur coulometrischen Analyse wurden die betreffenden Proben mit einer Mikrowaage in kleine mit Stopfen verschließbare Gefäße eingewogen und nach deren Öffnen zusammen mit dem Gefäß in die Elektrolysezelle des Coulometers eingebracht. Auf diese Weise wurde gewährleistet, daß die Proben quantitativ erfaßt wurden, und somit auch Veränderungen im löslichen Pu-Gehalt der untersuchten Proben bestimmt werden konnten.

Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß die Autoreduktionsrate in Plutonyl/Uranyl-Mischnitraten stark vom Plutonium/Uran-Verhältnis abhängt. So erfolgt die Autoreduktion des Plutonium(VI) bei hohen Plutonium-Anteilen im Mischnitrat nahezu genauso rasch wie im entsprechenden reinen Plutonylnitrat, bei uranreichen Mischnitraten jedoch deutlich verlangsamt.

Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Plutonyl-Ionen bei steigendem Uranyl-Ionen Anteil im Gitter sich quasi in einer inaktiven Matrix befinden, und die Energieabgabe infolge Alpha-Zerfalls des Plutoniums sich auf eine größere Masse im Kristallgitter verteilt.

Abbildung 92 zeigt die Verhältnisse an Mischnitraten vom Typ $\text{Pu}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y = 2-3$).

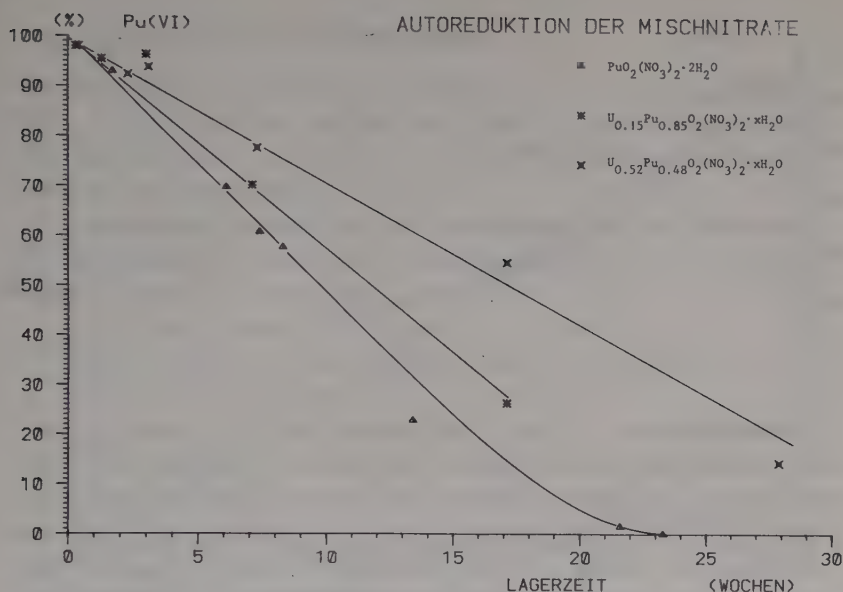


Abb. 92: Autoreduktion kristalliner Pu(VI)/U(VI)-Mischnitrates

Ein weiterer Faktor für die Stabilität von Pu(VI) in kristallinen Plutonylnitraten ist die Hydrat-Stufe des betreffenden Salzes:

Mit steigendem Kristall-Wassergehalt nimmt die Autoreduktionsrate des Plutoniums zu. So erwies sich Pu(VI) im Plutonylnitrat-Hexahydrat wesentlich unbeständiger als im Dihydrat.

Plutonylnitrat-Dihydrat und -Trihydrat zeigten keine signifikanten Unterschiede in der Autoreduktionsrate.

Bei der Untersuchung des wasserfreien Plutonylnitrates konnte jedoch keine weitere Steigerung der Beständigkeit der Oxidations-Stufe + (VI) beobachtet werden. In der Anfangsphase der Autoreduktion erfolgte sogar ein schnellerer Abbau von Pu(VI) als im Dihydrat. Jedoch verlief bei längerer Beobachtung die weitere Reduktion deutlich langsamer. Das nachfolgende Diagramm in der Abb. 93 verdeutlicht dies.

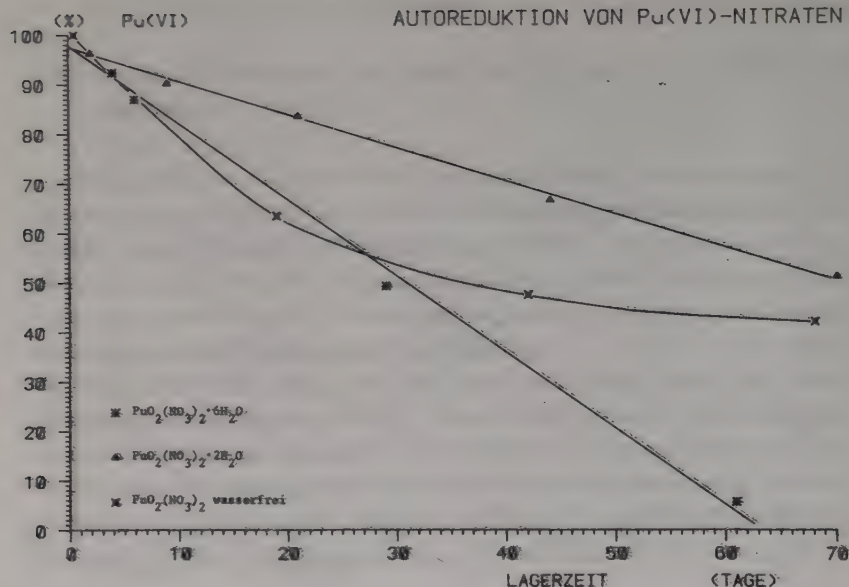


Abb. 93: Abhängigkeit der Autoreduktion von der Hydratstufe

Einen deutlichen Einfluß auf die Autoreduktionskinetik scheinen die Lagerbedingungen der Nitrats auszuüben. So wurden die Proben für die durchgeführten Untersuchungen in mit PE-Stopfen verschlossenen Gefäßen in Raumluft in einer Glovebox gelagert.

Bei den Radiolysegas-Untersuchungen (Kap. 8.7.2) war das Nitrat jedoch unter geringem Argon-Unterdruck hermetisch in einer Glas-Ampulle verschlossen. Hierbei zeigte sich eine deutliche Steigerung der Pu(VI)-Stabilität im Vergleich zur Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen. So ist beim Plutonylnitrat-Dihydrat bei normaler Lagerung je nach den genauen Bedingungen mit einer Pu(VI)-Abnahme zwischen -14 und -20%/Monat zu rechnen (vergl. Abb. 83 u. 93), während bei Lagerung in einer Glasampulle unter geringen Argon-Unterdruck anfängliche Autoreduktionsraten von -7.5 bis -8% Pu(VI)/Monat auftreten. Nach ca. 7 Monaten tritt unter diesen Lagerbedingungen eine weitere Verlangsamung ein, wobei die Pu(VI)-Abnahme jetzt typischerweise -1% Pu(VI)/Monat beträgt. Auf diese Weise wies der Inhalt einer nach 24 Monaten geöffneten Radiolyse-Ampulle noch einen Pu(VI)-Gehalt von 33% auf, wobei das Nitrat (Pu-Gehalt 55.4% -coulometrische Analyse) noch vollständig löslich war.

Nach Krevinskaia (92) erfolgte bei Lagerung von Plutonylnitrat-Hexahydrat im Exsiccator über P_2O_5 überhaupt keine Autoreduktion, da infolge des Feuchtigkeitsausschlusses die für die Reduktion nötigen Radiolyseprodukte des Wassers fehlen.

Bei dieser Annahme bleibt jedoch die Reduktionswirkung von Abbauprodukten des Nitrats und die direkte Strahleneinwirkung auf die Plutonyl-Ionen im Gitter unberücksichtigt.

8.7.2 Radiolysegas-Untersuchungen an kristallinen Pu(VI)-Nitraten

Die Bestimmung der bei der Radiolyse von kristallinen Plutonylnitraten freigesetzten Gase erschien aus zweierlei Gründen von Interesse: So lassen sich aus der Zusammensetzung der Radiolysegase Rückschlüsse auf die chemischen Veränderungen in den Nitratphasen ziehen. Ferner ist beim eventuellen Einsatz der Plutonylnitrate als Plutonium-Lagerform die Kenntnis aller auftretenden Gase und deren Eigenschaften (Korrosivität, Bildung explosibler Gemische) unerlässlich.

Für die qualitative und halbquantitative Analyse dieser geringen Gas-mengen erschien die massenspektrometrische Analyse als praktikabelste Methode. Da jedoch für die geplanten Untersuchungen noch kein Massenspektrometer für aktive Messungen zur Verfügung stand, mußte auf das institutseigene Massenspektrometer außerhalb des Kontrollbereichs zurückgegriffen werden. Für die Benutzung des Gerätes mußte daher die Kontamination der Anlage unter allen Umständen ausgeschlossen werden. Zudem kam ein Transport der Aktivität aus dem Kontrollbereich heraus nicht in Betracht. So mußte ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, die freigesetzten Gase kontaminationsfrei zu sammeln und am Massenspektrometer zu untersuchen.

Massenspektrometrische Messungen

Die Pu-Nitrat-Proben wurden zunächst leicht zerrieben und jeweils 100mg in vorbereitete Ampullengefäße eingewogen. Es handelte sich hierbei um Ampullen, die bereits am anderen Ende eine fein ausgezogene Kapillare und an der Beschickungsseite eine vorbereitete Abschmelzstelle besaßen. Dies hatte den Vorteil, daß beim Abschmelzen keinerlei Sorge für die

Form der Abschmelzung getragen werden mußte. Abbildung 94 zeigt eine derartige Radiolyse-Ampulle vor und nach dem Abschmelzen.

Die gefüllte Ampulle wurde nun 15 Minuten auf Ölpumpenvakuum evakuiert, um eventuell anhaftende Salpetersäure bzw. Wasser zu entfernen. Es wurde nun abwechselungsweise mit einer Ölpumpe 6x jeweils 30s evakuiert und dazwischen jeweils 30s lang mit Argon 4.8 (Linde) belüftet. Schließlich wurde durch kurzes Drehen des Zweiwege-Patenthahns in die Vakuumposition ein geringer Unterdruck in der Ampulle eingestellt, und sofort mit dem Mikrobrenner abgeschmolzen. Die so präparierten Ampullen wurden nun bis zur massenspektrometrischen Analyse in der Box aufbewahrt.

Als Kontrollprobe wurde eine leere Ampulle unter gleichen Bedingungen vorbereitet und abgeschmolzen. Für die Untersuchung der gelagerten Ampullen wurden diese in eine spezielle Zerbrechapparatur eingebracht, wobei die Kapillar-Spitze der Ampulle durch die Bohrung des geöffneten Glashahnes(1) geschoben wurde. Die Beladung erfolgte wieder in der Weise, daß die Apparatur von einem Helfer in der Schleuse der Glovebox bereitgehalten wurde, und die Ampulle vorsichtig von der Box aus eingeschoben wurde. Anschließend wurde die Apparatur sofort mit einer NS 19 Schliffkappe verschlossen. So wurde Außenkontamination der Apparatur vermieden. Nach einer Kontaminationskontrolle wurde ein passender Polyethylenbeutel zum Schutz übergezogen und die gesamte Anordnung in eine noch inaktive Glovebox mit Hochvakuumanschluß überführt. Auf diese Weise war einerseits im Störfalle vollkommene Sicherheit gewährleistet, andererseits blieb bei Normalbetrieb die gesamte Anordnung ohne Außenkontamination. Die Ampulle mit Zerbrech-Apparatur wurde nun an eine Gasmaus angesetzt und die gesamte Anordnung zunächst sorgfältig für einige Stunden auf 10^{-6} mbar evakuiert, um adsorbierte Gase und Feuchtigkeit weitgehend zu entfernen. Die gesamte Apparatur wurde nun über den Dreiwegehahn(2) mit Argon 4.8 gespült und erneut auf 10^{-6} mbar evakuiert. Schließlich wurde der Hahn(3) zur Pumpe geschlossen und durch leichtes Drehen des Hahnkükens(1) die Ampullenspitze zerbrochen. Die in der Ampulle befindlichen Gase konnten nun bis in die Gasmaus strömen, wobei durch die D4-Glasfritte aktive Aerosole und Stäube zurückgehalten wurden. Nach ca. 5 Minuten wurde nun der Dreiwegehahn(2) zur Gasmaus hin abgesperrt und die Gasmaus abgenommen. Nach einer ersten Kontamina-

tionskontrolle wurde die Gasmaus ausgeschleust und Wischtests sowohl an der Gasmaus als auch an der Außenseite der D4-Fritte vorgenommen. Da in keinem Falle Aktivität festgestellt werden konnte, war von einer vollständigen Kontaminationsfreiheit des Inhalts der Gasmaus auszugehen. Somit konnten die Gasproben im sofortigen Anschluß unbedenklich vermessen werden. Abbildung 94 zeigt die gesamte Anordnung.

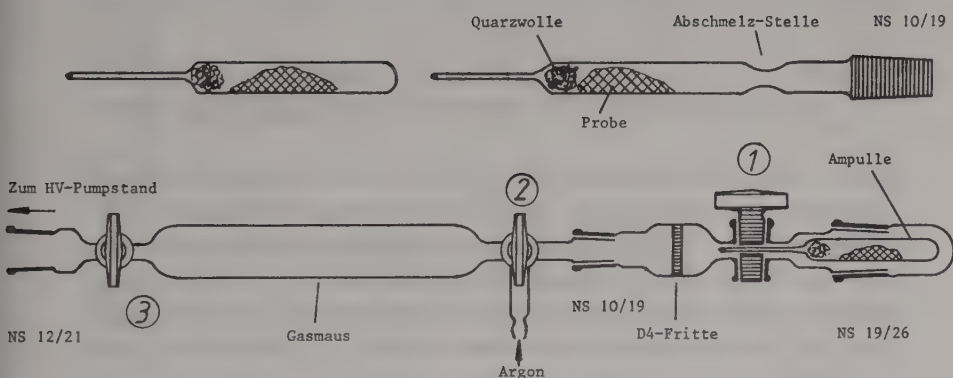


Abb. 94: Apparatur zur Bestimmung der Radiolysegase

Da die gewonnenen Gasmengen in der Regel sehr klein waren, wurde bei

der Messung der Inhalt der Gasmaus vollständig in den Gasballon des Massenspektrometers eingelassen. Infolgedessen sind die unter gleichen Geräteparametern gefahrenen Messungen untereinander vergleichbar. Aus den erhaltenen Massenspektren war in Übereinstimmung sofort erkennbar, daß das Hauptprodukt der Plutonylnitrat-Autoradiolyse mit über 95% Sauerstoff ist. Daneben finden sich noch geringe Mengen N_2 und eine Komponente mit der Massenzahl 44. Da die Freisetzung von CO_2 ausgeschlossen werden konnte, dürfte es sich bei dieser Massenzahl um N_2O handeln. Interessanterweise war keine Bildung von NO_x zu beobachten. Auch war kein Wasserstoff nachweisbar. Ein kleiner Argon-Anteil rührte von der Ampullenfüllung her.

Das Entstehen von Sauerstoff läßt sich aus der Autoreduktion des Plutonyl-Ions erklären, bei der formal durch Zerstörung der O-Pu-O Gruppierung Sauerstoff abgespalten wird. Die Gesamtreaktion könnte unter Bildung eines basischen Pu(IV)-Nitrates folgendermaßen interpretiert werden:



Rein rechnerisch werden so pro Mol Plutonylnitrat 11.2 Liter Sauerstoff freigesetzt, wobei jedoch ein großer Teil zunächst im Kristall eingeschlossen bleibt und erst beim eventuellen Auflösen freigesetzt wird (Aufbrausen beim Lösen). Damit wird es verständlich, daß die Mengen anderer Radiolyse-Gase, die durch direkte Zerstörung der Nitratgruppen bzw. des Kristallwassers hervorgerufen werden, vergleichsweise gering erscheinen.

Die größte Absolutmenge-Gas wurde bei Proben gefunden, die erst kurze Zeit (2-5 Monate) in der Ampulle gelagert worden waren. Bei Proben, die erst nach langer Lagerung (ca. 12 Monate) vermessen wurden, waren wider Erwarten nur noch geringe Mengen Sauerstoff vorhanden, die restlichen Komponenten lagen nur noch spurenweise vor. Dieser Effekt ließe sich durch Adsorption der Gase erklären, die an den durch die zunehmende Aufspaltung der Kristallite entstandenen, frischen, unbedeckten Kristalloberflächen erfolgt. Da die Proben unter schwachem Argon-Unterdruck abgeschmolzen worden waren, ist die Konkurrenz durch ebenfalls

adsorbierbare Argon-Atome gering. Reaktive Gase wie Sauerstoff könnten so wieder allmählich von der Festkörperoberfläche absorbiert werden. Ein bereits weitgehend radiolytisch reduziertes Plutonylnitrat wurde ebenfalls in einer Ampulle eingeschmolzen und nach mehreren Monaten die Radiolysegase untersucht. Bei dieser Probe konnten nur noch Spuren von Sauerstoff sowie N_2 und N_2O nachgewiesen werden, wobei jetzt N_2 und vor allem N_2O den Hauptbestandteil des Gemisches bildeten (Abb. 98). Es ist daher anzunehmen, daß die Hauptmenge Radiolysegas als Sauerstoff innerhalb der ersten Monate Lagerung infolge der Autoreduktion abgegeben wird, und die weitere Produktion mit zunehmender Lagerdauer abklingt. Zudem erfolgt dann unter den beschriebenen Lagerbedingungen möglicherweise Absorption durch das Pu-Nitrat.

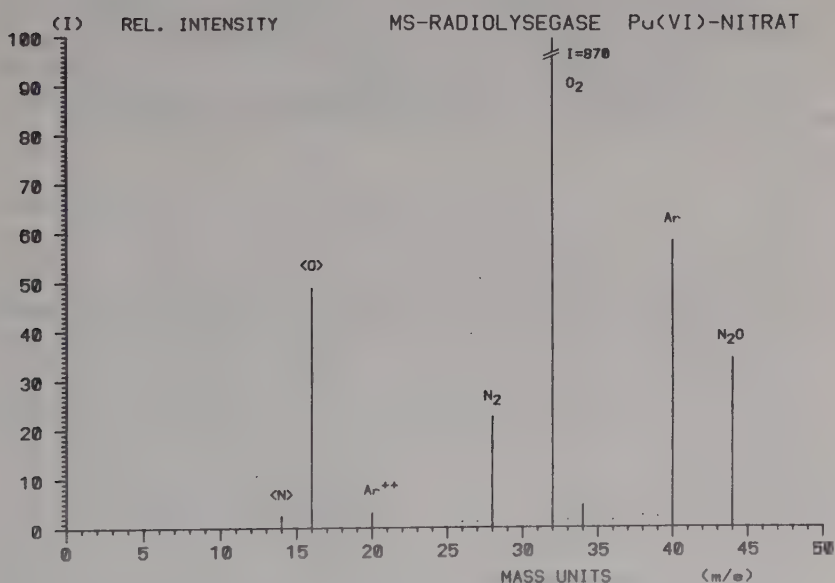


Abb. 95: Massenspektrum der Radiolysegase von $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
(Ampulle nach 2 Monaten geöffnet)

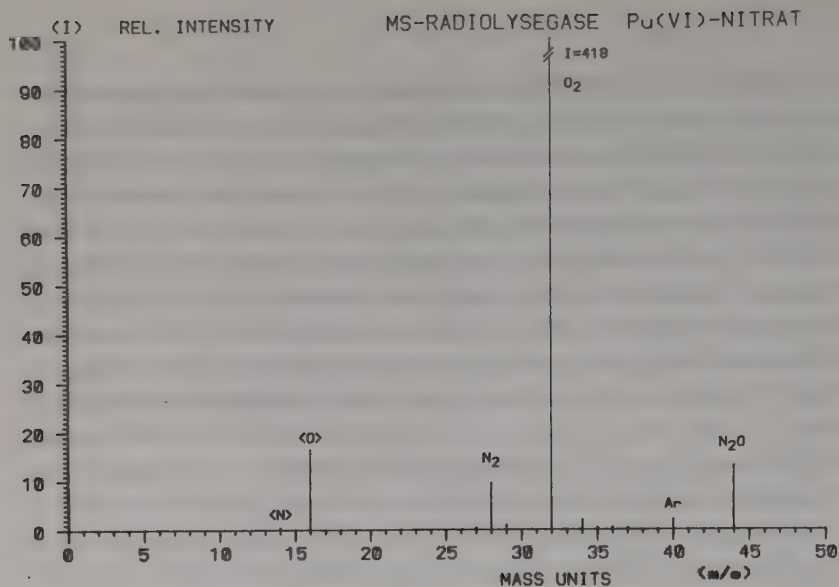


Abb. 96: Massenspektrum der Radiolysegase von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Ampulle nach 5 Monaten geöffnet)

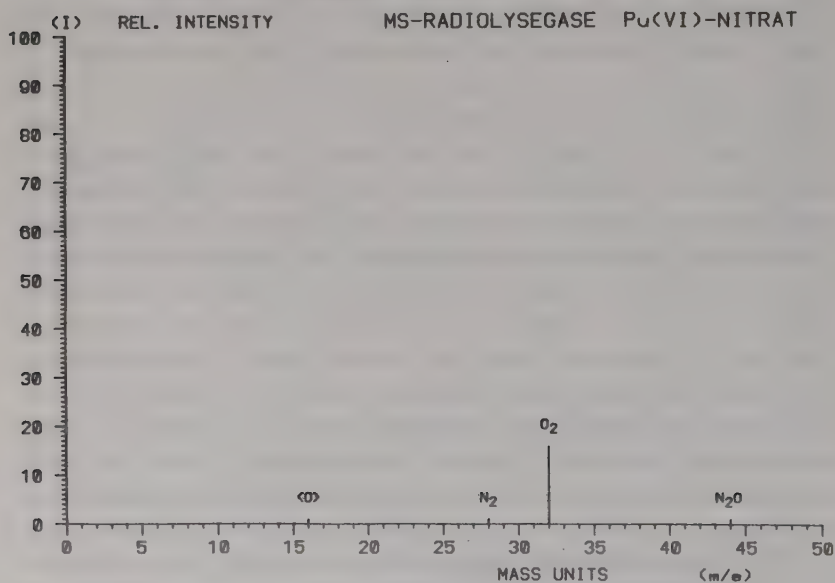


Abb. 97: Massenspektrum der Radiolysegase von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(Ampulle nach 12 Monaten geöffnet)

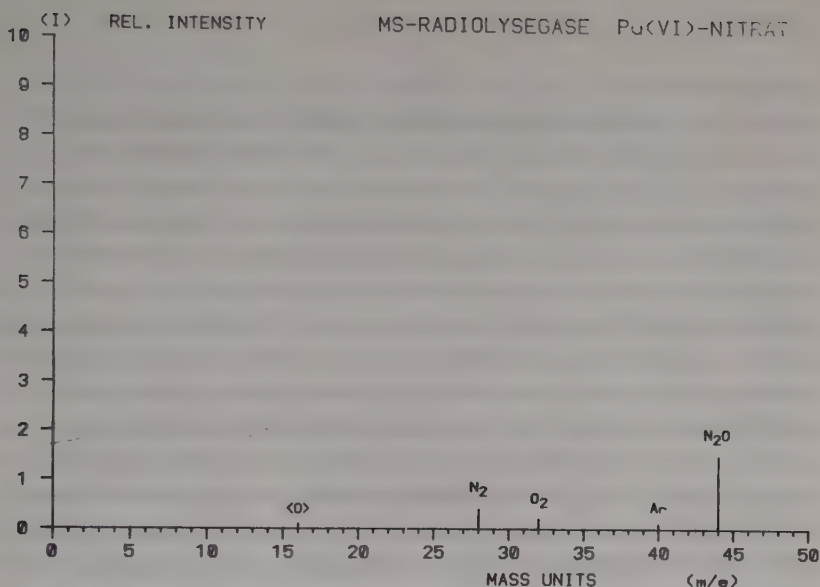


Abb.98: Massenspektrum der Radiolysegase eines bereits vor dem Einfüllen in die Ampulle gelagerten $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Untersuchungen zur Radiolyse des Nitrat-Ions

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Radiolysegase von Plutonylnitrat-Dihydrat konnte gezeigt werden, daß die Radiolyseprodukte des Nitrat-Ions N_2O und N_2 nur in sehr geringer Menge auftraten. Durch gravimetrische Nitrat-Bestimmung mit Nitron wurde der Nitratgehalt ausgewählter Proben von Plutonylnitrat-Dihydrat über einen längeren Zeitraum verfolgt. Zugleich wurde an einer Probe ein Parallelversuch durchgeführt, wobei eine Analysenprobe nach der Probeneinwaage ca. 1h lang im Ölpumpenvakuum entgast wurde, der andere Teil jedoch ohne diese Vorbehandlung auf Nitrat hin analysiert wurde. Damit sollte untersucht werden, ob im Kristall eingeschlossene Stickoxide, die bei der Durchführung der Analyse wieder zu Salpetersäure reagieren können und so einen höheren Nitratgehalt vortäuschen, eliminiert werden können.

Auch bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der radioly-

tische Nitrat-Abbau in den kristallinen Plutonylnitraten gering ist. So konnte bei einer $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Probe nach 7 monatiger Lagerung im verschlossenen Präparatenglas ein Rückgang des Nitratgehaltes von 3.8% bezüglich des kurz nach der Präparation erhaltenen Wertes ermittelt werden. Wurde hingegen die gleiche Probe nach der Einwaage für die Nitrat-Analyse 1h lang auf Ölpumpenvakuum evakuiert, so sank der Nitratgehalt um 8.7% bezüglich des Wertes bei der Präparation ab. Veränderungen im Nitratgehalt wurden auch bei Plutonylnitrat-Dihydrat, welches in abgeschmolzenen Radiolyse-Ampullen unter geringem Argondruck aufbewahrt worden war, untersucht. Unter diesen Bedingungen konnte auch nach 13 Monaten Lagerung kein Abbau des Nitrates beobachtet werden. Vielmehr konnten noch 29.21% Nitrat (als HNO_3) in der Verbindung festgestellt werden, was noch exakt dem theoretischen Wert von 29.2% HNO_3 für das Plutonylnitrat-Dihydrat entspricht. Nahezu der gleiche Nitratgehalt konnte auch bereits nach der Präparation für die Substanz bestimmt werden (29.01% HNO_3).

9. $^{241}\text{Americium}$ Abreicherung durch Kristallisation von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Im folgenden sollte untersucht werden, inwieweit bei der Kristallisation von Plutonylnitrat das im Pu-Isotopengemisch anwesende ^{241}Am mit in das Kristallgitter eingebaut wird. Bei geringer Am Konzentration des auskristallisierten Pu(VI)-Nitrats würde sich somit eine Trennmöglichkeit des Plutoniums vom $^{241}\text{Americium}$ anbieten.

Für die Untersuchung dieser Verhältnisse bot sich in Ermangelung eines Gamma-Spektrometers die Alpha-Spektrometrie als mögliche Alternative an, mit deren Hilfe der Verbleib der geringen Americiummengen bei den betreffenden Trennvorgängen verfolgt werden sollte.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit vorhandenen Pu-Isotopengemisch ergab sich hierbei jedoch die Schwierigkeit, daß sich die Alpha-Energien für den Zerfall des im Gemisch enthaltenen ^{238}Pu von 5,499 und 5,456 MeV mit den Zerfallsenergien des ^{241}Am von 5,44 und 5,48 MeV überlagerten und sich mit den vorhandenen Geräten vorläufig nicht untereinander auflösen ließen. Das charakteristische Alpha-Spektrum des vorliegenden Isotopengemisches bestand so aus zwei Peaks, von denen der Energieärmere durch die Pu-Isotope ^{239}Pu (Zerfallsenergien 5,144 und 5,157 MeV) und ^{240}Pu (Zerfallsenergien 5,124 und 5,168 MeV) gebildet wurde. Der zweite Peak bei höherer Energie wurde vom ^{238}Pu und $^{241}\text{Americium}$ gebildet. Das ^{242}Pu fällt infolge seiner geringen spezifischen Aktivität im Vergleich zu den genannten Pu-Isotopen nicht ins Gewicht und tritt deshalb auch im Alpha-Spektrum nicht in Erscheinung. Nachfolgendes berechnetes Alpha-Spektrum zeigt als Balkendiagramm die Lage und Intensität der relevanten Alpha-Energien unter Berücksichtigung der Zerfallswahrscheinlichkeiten und der Aktivitätsverhältnisse im Isotopengemisch. (Abb. 99).

Aus der entstandenen Pu-Lösung eines Drucklöseversuches wurde, wie in Kapitel 2.8.2 beschrieben, ein Zählplättchen präpariert und das Alpha-Spektrum dieser Pu/Am-Isotopenzusammensetzung aufgenommen (Abb. 100).

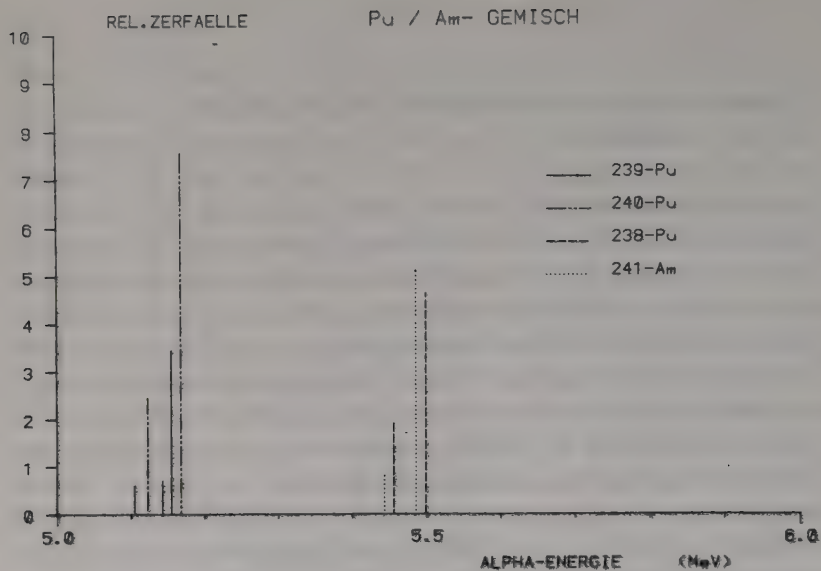


Abb. 99: Berechnetes Alpha-Spektrum des Pu-Isotopengemisches

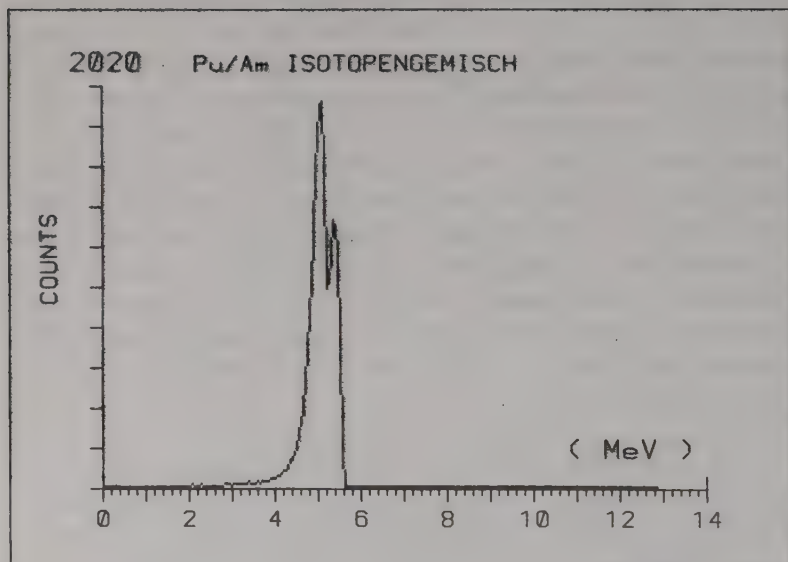


Abb. 100: Alpha-Spektrum des Am-haltigen Pu-Gemisches

Um das Alpha-Spektrum des americiumfreien Pu-Gemisches aufzunehmen, mußte das Plutonium durch eine Peroxidfällung vom ^{241}Am getrennt werden.

9.1 Abtrennung des ^{241}Am mittels Peroxidfällung

Im Rahmen der routinemäßigen Weiterverarbeitung des Plutoniums aus Drucklöseversuchen wurde eine größere Menge einer stark salpetersauren Pu-Lösung (24.4ml Pu-Konzentration 96.38mg Pu/ml entsprechend 2.513g Pu) auf ca. 5ml eingengt und anschließend mit 0.5m HNO_3 auf ca. 150ml aufgefüllt. Durch Zugabe von 10ml 30%igem H_2O_2 wurde das Pu-Peroxid als grauolivgrüner Niederschlag ausgefällt. Nach dem Stehen über Nacht war das Plutonium nahezu quantitativ ausgefallen, und es wurde die überstehende, rosafarbene Lösung zunächst weitgehend abdekantiert. Der Niederschlag wurde anschließend von der restlichen Lösung abzentrifugiert und mit $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ gewaschen. Beim Versuch, den Niederschlag ein zweites Mal zu waschen, war die Suspension nicht mehr zentrifugierbar und wurde daher unter der IR-Lampe eingedampft. Der schwärzliche Rückstand ließ sich dann in 15ml 14m HNO_3 quantitativ unter Aufbrausen auflösen. Zur Zersetzung des in der Lösung vorhandenen H_2O_2 wurde 1h unter der IR-Lampe erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelgrüne Lösung im 25ml Meßkolben mit 14m HNO_3 auf 25ml aufgefüllt. Die coulometrische Analyse dieser Lösung ergab eine Pu-Konzentration von 84.81mg Pu/ml und eine Gesamtmenge von 2.120g Pu. Dies entspricht einer Pu-Ausbeute von 84%. Durch Messung der Gamma-Dosisleistung des Meßkolbens an der Glovebox-Scheibe konnten überschlagsmäßig 30mR/h ermittelt werden.

Ein Vergleich von 25ml Am-haltiger Plutonium-Ausgangslösung erbrachte unter gleichen Bedingungen ca. 1R/h.

Die überstehende Am-haltige Lösung der Peroxidfällung hatte inzwischen eine Nachfällung von Pu-Peroxid ergeben. Dieses wurde abgetrennt und separat weiterverarbeitet. Die resultierende, nun blaßrosa Lösung hatte eine Gamma-Dosisleistung von ca. 1R/h, enthielt also praktisch das gesamte ^{241}Am .

Zur quantitativen Abtrennung von eventuell noch in der Am-abgereicherten Pu-Lösung enthaltenen Americiums wurde an 1ml Lösung (84.81mg Pu) eine zweite Peroxidfällung angeschlossen. Hierfür wurde die 1ml Probe

mit 9ml 0.1m HNO_3 verdünnt und das Pu mit ca. 2ml 30%igem H_2O_2 ausgefällt. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Peroxid-Niederschlag abzentrifugiert und 1x mit 8ml 10%igem H_2O_2 in 0.1m HNO_3 gewaschen. Nach dem Auflösen in 2ml 14m HNO_3 wurde im Meßkolben mit 14m HNO_3 auf 5ml aufgefüllt. Die Konzentration der Lösung betrug ca. 14mg Pu/ml. Durch entsprechende Probennahme und Verdünnen in bidestillierter 0.01m HNO_3 wurden 10.5ng Pu auf ein Pt-Blech aufgebracht und ein Alpha-Spektrum der Probe aufgenommen (Abb. 101).

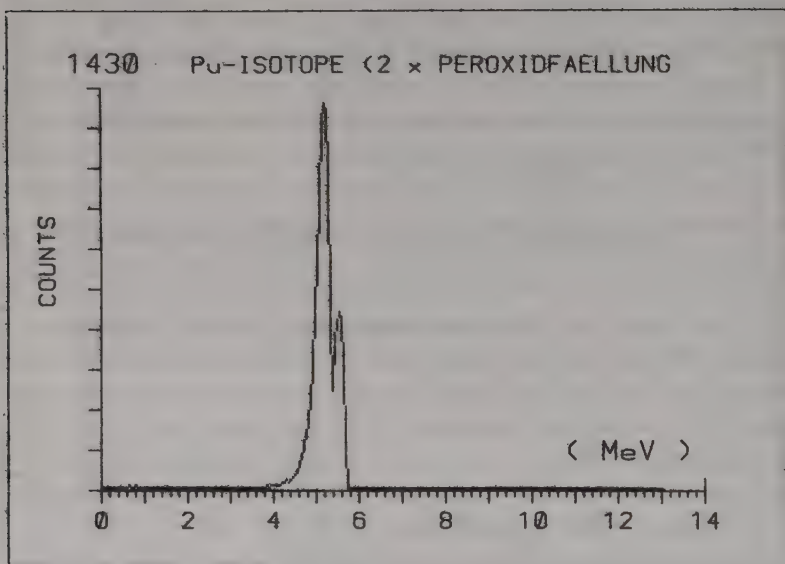


Abb. 101: Alpha-Spektrum des Pu-Gemisches nach zweifacher Peroxidfällung

Das Spektrum demonstriert, daß der energetisch höher gelegene Peak bei 5.48 MeV im Spektrum an Intensität abgenommen hat und nur mehr die Aktivität des ^{238}Pu repräsentiert.

Die gleiche Zählprobe wurde nach 1 Jahr erneut vermessen. In diesem Zeitraum wuchsen rechnerisch 0.3% Americium nach, was auch im Spektrum durch das Ansteigen des Peaks bei 5.48 MeV erkennbar ist (Abb. 102).

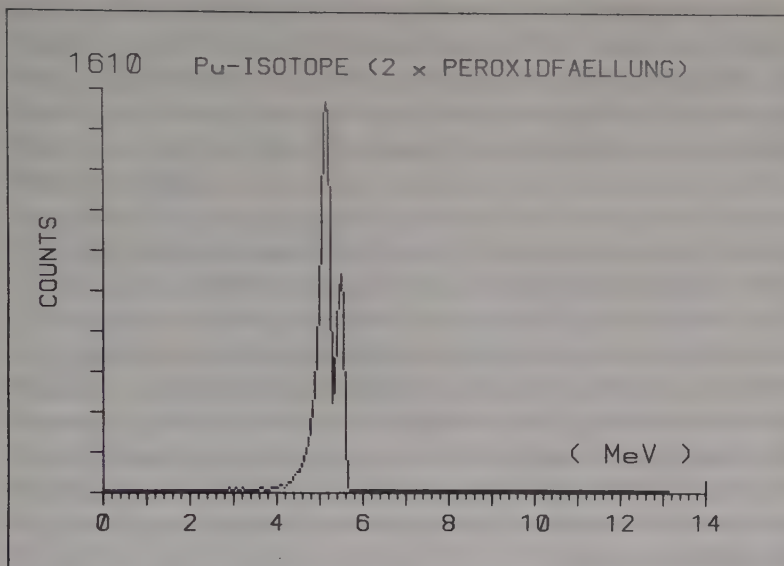


Abb. 102: Peroxidfällung nach 1 Jahr aufgenommen

Eine 230pg Am enthaltende Probe der bei der ersten Peroxidfällung angefallenen überstehenden Lösung wurde durch Verdünnen und Eindampfen auf ein Pt-Plättchen für ein Alpha-Spektrum präpariert.

Hierbei trat ausschließlich der sich aus den beiden Alpha-Energien des Americiums zusammensetzende Peak bei 5.4 MeV auf, die Fraktion enthielt also keinerlei Plutonium mehr.

9.2 Vergleichende Americiumbestimmung im festen Pu(VI)-Nitrat und dessen Mutterlauge

25ml einer 14m salpetersauren Pu(VI)-Lösung (Pu-Gehalt 2.409g Pu) eines Autoklaven-Löseversuches wurden mittels 14m HNO_3 in der Schmelze zur sechswertigen Stufe aufoxydiert.

Die entstandene Lösung wurde anschließend unter einer IR-Lampe eingengt, bis etwa die Hälfte der Pu-Menge als $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert war. Die Mutterlauge wurde abpipettiert und beiseite ge-

stellt. Die ausgefallenen Kristalle wurden im Luftstrom getrocknet und zu 2.186g ausgewogen. Die coulometrische Analyse der Kristalle ergab einen Pu-Gehalt von 54.8% Pu. Das Plutonium lag zu 99.9% in der sechswertigen Stufe vor. Aus dem Pu-Gehalt der Kristalle errechnet sich die Gesamtmenge Pu in 2.186g festem Nitrat zu 1.198g Pu. Dies entspricht der Hälfte der eingesetzten Pu-Menge. Vom auskristallisierten Nitrat wurde eine 22.6mg Probe (= 12.4mg Pu) entnommen und im 5ml Meßkolben mit 1m HNO_3 auf 5ml aufgefüllt. Sowohl das ausgeschiedene $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als auch die das restliche Pu enthaltende Mutterlauge wurden jeweils in einem 10ml Meßkolben mit 14m HNO_3 auf 10ml aufgefüllt. Zunächst wurde wiederum die Gamma-Dosisleistung bei gleicher geometrischer Anordnung von Mutterlauge und aufgelöstem Pu(VI)-Nitrat gemessen. Während der Kolben mit 10ml Mutterlauge eine Dosisleistung von 1R/h hatte, zeigte der 10ml Meßkolben der Kristallfraktion nur 80mR/h. Somit ist ersichtlich, daß der überwiegende Americiumanteil in der Mutterlauge verblieb, während das auskristallisierte Plutonylnitrat weitgehend americiumfrei war.

Für ein Alpha-Spektrum der Kristallfraktion wurde der 12.4mg Pu enthaltende 5ml Meßkolben verwendet. Auf ein Pt-Plättchen wurden davon 19mg Pu aufgebracht und vermessen (Abb. 103).

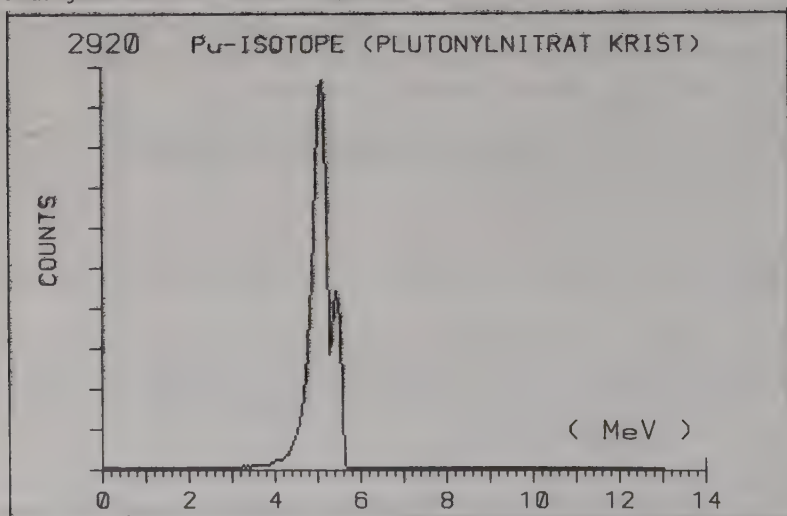


Abb. 103: Alpha-Spektrum der auskristallisierten Plutonylnitrat-Probe

Das Alpha-Spektrum zeigt wiederum einen deutlichen Abfall des Peaks bei 5.4 MeV, was ebenfalls auf eine erhebliche Abreicherung des $^{241}\text{Americium}$ im Isotopengemisch hindeutet. Eine quantitative Bestimmung des Abreicherungsfaktors konnte nicht erfolgen, da eine Peakflächenbestimmung der einzelnen Alpha-Energien infolge der starken Überlagerung nicht möglich war.

Durch geeignete Umkristallisationstechniken erscheint es allerdings möglich, einen erheblichen Teil des im Pu-Isotopengemisch enthaltenen $^{241}\text{Americium}$ zu eliminieren. Durch starkes Abkühlen einer übersättigten Pu(VI)-Lösung wird weiterhin die Löslichkeit des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zusätzlich stark erniedrigt, so daß ein großer Teil des in der zu reinigenden Lösung vorhandenen Plutoniums als Nitrat auskristallisiert. Dabei bilden sich vornehmlich kleine Kristalle, die vermutlich noch geringere Mengen an Am-haltiger Mutterlauge einschließen, so daß sich der Trenneffekt zusätzlich verbessern dürfte. Die Ursache für den Am-Dekontaminationseffekt dürfte im selektiven Einbau der stäbchenförmigen PuO_2^{2+} -Ionen in das Kristallgitter des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ begründet sein: Da Am^{3+} und andere Fremdionen keine sterisch gleichartigen Ionen bilden, verbleiben diese in der Mutterlauge. Aus diesen Gründen wurde auch die Abtrennung von Uran aus Spaltproduktlösungen durch Kristallisation von Uranylнитrat-Hexahydrat vorgeschlagen (103).

10. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßte sich zunächst mit einem neuen Löseverfahren für PuO_2 im Autoklaven in 14M Salpetersäure (5). Dabei konnte auf lösungsfördernde Reagentien wie Fluorid oder Cer(IV) verzichtet werden, die in den Lösungen später zu korrosivem Verhalten führen und die weiteren Verfahrensschritte stören.

In zahlreichen Versuchen wurde das Lösungsverhalten ausgewählter PuO_2 - und ThO_2 -Chargen ermittelt. Begleitend zu den ThO_2 -Löseversuchen wurde die spezifische Oberfläche nach BET von Ausgangsoxid und Löserückstand untersucht: Dabei konnten deutliche Zusammenhänge zwischen der fortschreitenden Auflösung des Oxids und dessen spezifischer Oberfläche herausgestellt werden.

Weiterhin konnten gravierende Unterschiede im Verhalten von PuO_2 und ThO_2 festgestellt werden:

So zeigt PuO_2 beim Lösen in Salpetersäure unter Autoklavenbedingungen in Gegenwart größerer Mengen bereits gelösten Plutoniums eine wesentlich geringere Lösungstendenz als in reiner Salpetersäure. Die Löslichkeit von ThO_2 hingegen wird diesbezüglich nicht beeinflusst.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde ein Druckextraktionsverfahren für Plutoniumdioxid entwickelt, mit dessen Hilfe PuO_2 bis zu einer Konzentration von 250g Pu/l quantitativ gelöst werden konnte (6). Im Bereich der Lösungsschemie im Nitratosystem wurde die Beständigkeit von Plutonium(VI), welches je nach umgebendem Medium mehr oder weniger schnell dem Phänomen der radiolytischen Autoreduktion unterliegt, in Lösungen unterschiedlichster Spezifikation untersucht.

Hierbei konnte unter anderem eine Zunahme der Autoreduktionsrate bei abnehmender Salpetersäurekonzentration beobachtet werden. Aus diesem Grund erwies sich Plutonium(VI) in 14M HNO_3 als sehr beständig.

In diesem Zusammenhang war auch das Verhalten konzentrierter Pu(VI) -Lösungen in Gegenwart kristalliner Plutonylnitrate als Bodenkörper von Interesse. In diesen heterogenen Systemen verlief die Autoreduktion von Pu(VI) unterschiedlich schnell: Während in den kristallinen Plutonylnitrat-Phasen das Pu(VI) stabilisiert wurde, trat in den überstehenden, gesättigten Lösungen eine rasche Zunahme von Pu(IV) auf. Mit der Zunahme von Pu(IV) ging ein Anwachsen der Gesamt-Plutoniumkonzentration in

den Lösungen einher. So konnte im Falle von Plutonylnitrat-Trihydrat als Bodenkörper ein Anwachsen der Sättigungskonzentration in 14m HNO_3 bei ca. 21°C von 426mg Pu/ml auf über 530 mg Pu/ml beobachtet werden.

Diese Befunde ließen sich mit einem Plutonium-Austausch im Rahmen der Lösungsgleichgewichte vereinbaren, bei dem im Kristall reduziertes Plutonium in die flüssige Phase übergeht und so die Gesamt-Plutoniumkonzentration erhöht. Auf diese Weise bleibt bilanzmäßig Pu(VI) im Kristall erhalten, während sich Pu(IV) in der Lösung anreichert.

Aus hochkonzentrierten salpetersauren Plutonium-Lösungen gelang je nach Ausgangsbedingungen die Darstellung definierter Plutoniumnitrat-Hydrate. Die am Plutonylnitrat-Trihydrat (triklin) und Plutonylnitrat-Hexahydrat (orthorhombisch) durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß sich beide Hydratstufen an die Reihe der entsprechenden Uranyl- und Neptunynitrate angliedern lassen. Auch der thermische Abbau dieser Nitrate erfolgt analog den Uranylnitrat-Hydraten über die Stufen Hexahydrat $\rightarrow$ Trihydrat $\rightarrow$ Dihydrat $\rightarrow$ Monohydrat. Bei vorsichtiger Entwässerung im Vakuum konnte auch das wasserfreie Plutonylnitrat in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten werden.

Das Plutonylnitrat-Dihydrat ließ sich zwar eindeutig analytisch charakterisieren, jedoch konnte röntgenographisch keine Übereinstimmung mit dem homologen Uranylnitrat-Dihydrat erbracht werden.

Weiterhin gelang die Präparation und analytische Charakterisierung von Plutonyl/Uranyl-Mischnitraten, die eine echte Reihe von Mischkristallen ausbilden. Die aus 14m HNO_3 kristallisierten Salze ähneln auf der uranreicheren Seite dem Uranylnitrat-Trihydrat, die plutoniumreicheren Phasen entsprechen weitgehend dem Plutonylnitrat-Dihydrat.

Durch Langzeitmessungen konnte die Stabilität von Pu(VI) in kristallinen Plutonylnitrat-Hydraten ermittelt werden. Dabei ergab sich mit zunehmendem Hydratwassergehalt eine Destabilisierung von Plutonium(VI).

Durch ein spezielles Verfahren konnte die Radiolysegaszusammensetzung fester Plutonylnitrate massenspektrometrisch bestimmt werden. Es zeigte sich, daß hierbei Sauerstoff bei weitem das Hauptprodukt der Radiolyse ist neben geringen Mengen N_2 und N_2O , während NO_x und Wasserstoff nicht nachgewiesen werden konnten.

11. Literaturverzeichnis

- 1) G.T. Seaborg, J.W. Kennedy, A.C. Wahl

Phys. Rev. **69**, 366 (1946)
- 2) F. Weigel
Handbuch der präparativen Anorg. Chemie
Aktiniden
Herausgegeben von G. Brauer
- 3) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel
Nuklidkarte
Kerforschungszentrum Karlsruhe , (1974)
- 4) J.M. Cleveland
The Chemistry of Plutonium
Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris , 461 (1970)
- 5) ALKEM GmbH, Hanau
Offenlegungsschrift DE 30 38 807 A1,
AZ P 30 38 807, 941, 3.6.1982
- 6) M. Steinhauser, G. Hoffmann, F. Weigel, K. Wittmann, D. Schäfer
Verfahren zum Gewinnen einer Lösung von schwer löslichem
Kernbrennstoff, insbesondere von PuO₂ oder
(U/PuO₂-Mischoxid
Patentschrift, Anmeldenummer: P 3601826 , (1986)
- 7) J.M. Cleveland
The Chemistry of Plutonium
Gordon and Breach, Science Publishers, New York, London, Paris , (1970)
- 8) R.E. Connick
Mechanism of the Disproportionation of Plutonium(V)
J.Am.Chem.Soc. **71**, 1528 (1949)
- 9) P.I. Artyukhin, V.I. Medvedovskii, A.D. Gel'man
Disproportionation of Pu(IV) and Pu(V) in Nitric
Acid Solutions
Russ.J.Inorg.Chem. **4**, 596 (1959)
- 10) S.W. Rabideau
The Kinetics of the Disproportionation of Plutonium(V)
J.Am.Chem.Soc. **79**, 6350 (1957)
- 11) S.W. Rabideau
Thermodynamic Functions and Formal Potentials of
the Plutonium(V) - (VI) Couple
J.Am.Chem.Soc. **78**, 2705 (1956)

- 12) **G.L. Silver**
Disproportionation of Tetravalent and Pentavalent
Plutonium Ions: Some Theoretical Considerations
MLM- 1717 March , (1970)
- 13) **G.L. Silver**
Disproportionation of tetravalent and Pentavalent
Plutonium Ions in the Presence of Hexavalent Plutonium
MLM- 1744 December , (1970)
- 14) **S.W. Rabideau, H.D. Cowan**
Chloride Complexing and Disproportionation of Pu(IV)
in Hydrochloric Acid
J.Am.Chem.Soc. **77**, 6145 (1955)
- 15) **S.W. Rabideau**
Equilibria and Reaction Rates in the Disproportion
of Pu(IV)
J.Am.Chem.Soc. **75**, 798 (1953)
- 16) **G.L. Silver**
Privatmitteilung an F. Weigel
(1981)
- 17) **G.L. Silver**
Simplex Characterization of Equilibrium:
Application to Plutonium
Radiochem. Radioanal. Letters **27(4)**, 243 (1976)
- 18) **G.L. Silver**
Disproportionation Coefficients of Plutonium
J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 577 (1971)
- 19) **G.F. Egorov, V.I. Medvedovskii, G.P. Tkhorzhnitskii**
Disproportionation of Plutonium(IV) Ions in Aqueous
Nitric Acid Solutions
I. Influence of the Concentrations of Plutonium,
UDC 541.53:541.127:546.799.4 Translated from Radiokhimiya **23(3)**, 369 (1981)
- 20) **G.P. Tkhorzhnitskii, V.I. Medvedovskii, G.F. Egorov**
Disproportionation of Plutonium(IV) Ions in Aqueous
Nitric Acid Solutions
II. Influence of the Temperature
UDC 541.53.541.127:546.799.4 Translated from Radiokhimiya **23(3)**, 376 (1981)
- 21) **G.P. Tkhorzhnitskii, V.I. Medvedovskii, G.F. Egorov**
Disproportionation of Plutonium(IV) Ions in Aqueous
Nitric Acid Solutions
III. Influence of Uranyl Nitrate
UDC 541.53:541.127:546.799.4 Translated from Radiokhimiya **23(3)**, 381 (1981)
- 22) **G.L. Silver**
Effect of Hydrolysis on the Disproportionation of
Tetravalent and Pentavalent Plutonium Ions
MLM- 1743 October , (1970)

- 23) **L.M. Toth, H.A. Friedman, M.M. Osborne**
Aspects of Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry
Plutonium Chemistry ACS-Symposium, Series 216, Am.Chem.Soc. Washington , 231 (1983)
- 24) **A. Brunstad**
Polymerisation and Precipitation of Plutonium(IV)
in Nitric Acid
Ind.Eng.Chem. **51**, 38 (1959)
- 25) **M.H. Lloyd, R.G. Haire**
The Chemistry of Plutonium in Sol- Gel Process
Radiochimica Acta **25**, 139 (1978)
- 26) **T.W. Newton**
The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions
of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium in
Aqueous Solutions
TID- 26506, Technical Information Center, Office of Public Affairs , (1975)
- 27) **O.J. Wick, Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris**
Plutonium Handbook- A Guide to the Technology
Vol.I, 415
- 28) **M.V. Vladimirova, I.A. Kulikov, A.A. Ryabova, and A.S. Milovanova**
Radiation Chemistry of Aqueous Solutions of Pu and Np
UDC 541.15, translated from Radiokhimiya **18**, 172 (1976)
- 29) **F.J. Miner and J.R. Seed**
Radiation Chemistry of Plutonium Nitrate Solutions
Chem.Rev. **67**, 299 (1967)
- 30) **M.L. Hyder**
The Radiolysis of Aqueous Nitrate Solutions
J.Phys.Chem. **69**, 1858 (1965)
- 31) **D.W. Ockenden and G.A. Welch**
The Preparation and Properties of Some Plutonium
Compounds. Part V. Colloidal Quadrivalent Plutonium.
J.Chem.Soc. , 3358 (1956)
- 32) **N.N. Andreichuk, V.Ya. Vasil'ev, N.B. Bysokooostrovskaya, et al.**
Oxidation of Plutonium(IV) in Nitric Acid Solutions
with High Alpha-Activity
UDC 542.943.546.799.4, translated from Radiokhimiya **18(1)**, 89 (1976)
- 33) **J.C. Sullivan**
Reaction of Plutonium Ions with the Products of
Water Radiolysis
Plutonium Chemistry ACS-Symposium, Series 216, Am.Chem.Soc. Washington , 241 (1983)
- 34) **M.V. Vladimirova, A.A. Ryabova, and O.A. Sosnovskii**
Radiochemical Reduction of Plutonium(VI) in 0.3-8.0 M HNO₃
I. Gamma Radiolysis
UDC 541.15:542.941:546.799.4, translated from Radiokhimiya **22(5)**, 679 (1980)

- 35) **M.V. Vladimirova**
Radiation-Chemical Reduction of Pu of Pu(VI) in
0.3-6.0 M HNO₃
II. Alpha-Radiolysis
UDC 541.15:542.941:546.799.4, translated from Radiokhimiya **22(5)**, 686 (1980)
- 36) **V.D. Nikol'skii, M.Y. Pozharskaia, and B.G. Pozharskii**
The Properties of Nitric Acid Solutions of Plutonyl-
III. The Stability of Plutonyl in Nitric Acid Solutions
Radiochemistry (USSR) **2**, 93 (1960)
- 37) **D. Hanus und H. Kleykamp**
Uran- und Plutonium-Verteilung in unbestrahltem
Mischoxid-Brennstoff aus der industriellen Fertigung
Journal of Nuclear Materials **106**, 199 (1982)
- 38) **V. Schneider, F. Hermann, W.G. Druckenbrodt**
Trans. ANS **31**, 176 (1979)
- 39) **S. Baumann, W. Dams**
Bestimmung der Pu-Löslichkeit an unbestrahlten Pu,
U-Mischoxid-Kernbrennstoffen
Journal of Nuclear Materials **106**, 101 (1982)
- 40) **W.S. Gilman**
A Review of the Dissolution of Plutonium Dioxide
MLM , 1264 (1965)
- 41) **H.D. Greiling and K.H. Lieser**
Properties of ThO₂, UO₂ and PuO₂ as Function of
Pretreatment and their Dissolution in HNO₃
Radiochimica Acta **35**, 79 (1984)
- 42) **C.W. Bjorklund and E. Staritzky**
Some Observations on the Reactivity of Plutonium Dioxide
LA , 1869 (1954)
- 43) **F. Baumgärtner, J.I. Kim, N. Luckner, N. Brückl, E. Lieberer**
Abstracts Lindauer Tagung
JSBN3-924763-01-1, Vortrag 3.28
- 44) **A.L. Uriarte, R.H. Rainey**
Dissolution of High-Density UO₂, PuO₂, and UO₂-PuO₂
Pellets in Inorganic Acids
ORNL-3695 , (1965)
- 45) **S. Vogler, D.E. Grosvenor, N.M. Levitz, and F.G. Teats**
Development Studies on a Fluidized-Bed Process for
Conversion of U/Pu Nitrates to Oxides
1. Laboratory-scale Denitration Studies
ANL-7917 , (1972)

- 46) J.L. Ryan and L.A. Bray
Dissolution of Plutonium Dioxide - A Critical Review
In Actinide Separations, ACS- Symposium Series 117, chapter 34
- 47) L. Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 4
Transurane Teil C, Verbindungen, Syst. Nr. 73
Verlag Chemie-GmbH-Weinheim, Bergstraße , 26 (1972)
- 48) B. Hermann
Auflösung unbestrahlter UO₂-Pellets in Salpetersäure
KfK-Bericht KfK 3673 , (1984)
- 49) L.A. Bray, J.L. Ryan, E.J. Wheelwright
Development of the CEPD Process for Dissolving Plutonium Oxide
and Leaching Plutonium from Scrap or Wastes
PNL-5657 in: ERA 11/4, 938 (1985)
- 50)
UK-Patent, Offenlegungsschrift De 3016516 A1,
AZ P 3016516.3, 30.11.1980
- 51) F. Weigel
Präparative und röntgenographische Untersuchungen
an stark radioaktiven Stoffen
Habilitationsschrift, München , (1956)
- 52) M. Steinhauser
Zur Untersuchung von Plutonium in Nitratsystemen
Diplomarbeit, München , (1981)
- 53) R. Marquart
Über Carbonate und Oxide (V)- und (VI)-wertiger Actiniden
Dissertation, München , (1981)
- 54) Annual Book of ASTM-Standards
Part 45 Nuclear Standards
American Society for Testing and Materials , (1976)
- 55) H.B. Evans and J.O. Karttunen
The Chemical Analysis of Pu, Pu Alloys, and Pu Compounds:
Methods, Technics, Separation Procedures, and Physical Data
ANL-6956 , (1964)
- 56) L. Lindner und A. v. Baeckmann
Verfahren zur chemisch- analytischen Bestimmung
von Plutonium und Uran in oxydischen Kernbrennstoffen
KfK-Bericht KfK 701- EUR 3714 d ,
- 57) W.D. Shults
Applications of Controlled-Potential Coulometry to
the Determination of Plutonium - A Review
Talanta 10, 833 (1963)

- 58) **W.O. Shults**
Coulometric Methods
in Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed.,
(F.J. Welcher, ed.), Vol.3, Part A,
Van Nostrand, Princeton, New Jersey , (1966)
- 59) **G.R. Waterbury, G.B. Nelson, K.S. Bergstresser, C.F. Metz**
Controlled-Potential Coulometric and Potentiometric
Titrations of Uranium and Plutonium in Ceramic Type
Materials
LA- 4537 , (1970)
- 60) **A.J. Bard**
Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances
Marcel Dekker **8**, (1975)
- 61) **D. Cohen**
Electrochemical Studies of Plutonium Ions in Perchloric
Acid Solution
J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 207 (1961)
- 62) **W. Davies, W. Gray and K.C. McLeod**
Coulometric Determination of Uranium with a Platinum
Working Electrode
Talanta **17**, 937 (1970)
- 63) **A.Y. Kuperman, I.V. Moiseev, V.N. Galkina, V.N. Nikitskaia et al.**
Coulometric Methods for the Determination of Uranium
and Plutonium in a Mixed Nuclear Fuel
UDC 543.25:546.791+546.799.4:621.039.54, translated from Radiokhimiya **21(2)**, 215 (1979)
- 64) **J.C. Hindman**
Complex-Ions of Plutonium
The Nitrate Complex-Ions of Plutonium (IV)
In: The Transuranium Elements Part I, Research Papers,
Edit. by G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning, McGraw-Hill Book Comp. , 388 (1965)
- 65) **D. Cohen**
The Absorption Spectra of Plutonium Ions
in Perchloric Acid Solutions
J.Inorg.Nucl.Chem. **18**, 211 (1961)
- 66) **M.Y. Krevinskaia, V.D. Nikol'skii and B.G. Pozharskii**
The Properties of Nitric Acid Solutions of Plutonyl Ion-
II. Complexing of the Plutonyl Ion in Nitric Acid Solutions
Radiochemistry, (USSR) **1**, 244 (1960)
- 67) **W. Prodinger**
Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse
Die chemische Analyse, Band **37**, 219 (1954)
- 68) **L.W. Winkler**
Beiträge zur Gewichtsanalyse XVI.
XXI. Bestimmung der Salpetersäure
Z. angew. Chem. **34**, 46 (1921)

- 69) **Autorenkollektiv**
Praktischer Leitfaden der Radiochemie
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig , (1962)
- 70) **R. Schwankner**
Radiochemie-Praktikum
Uni-Taschenbücher 1068, F. Schöningh , (1980)
- 71) **K. Yoshihara, H. Kudo, T. Sekine**
Periodic Table with Nuclides and Reference Data
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg/New York/Tokyo
- 72) **C. Orr**
Der derzeitige Stand der Methoden zur
Bestimmung von Pulveroberflächen
Chem.Eng.Tech. **48**, 688 (1976)
- 73) **A. Meffert, A. Langenfeld**
Schnellmethode zur Bestimmung der
Oberflächengröße feinteiliger Stoffe
Fresenius Z. f. analytische Chemie **238**, 187 (1968)
- 74) **R. Haul, G. Dömbgen**
Vereinfachte Methode zur Messung von
Oberflächengrößen durch Gasadsorption
Chemie-Ing.-Techn. **32**, 348 (1960)
- 75) **R. Haul, G. Dömbgen**
Vereinfachte Methode zur Messung von
Oberflächengrößen durch Gasadsorption
2. Mitteilung
Chemie-Ing.-Techn. **35**, 586 (1963)
- 76) **ALKEM GmbH**
Privatmitteilung
(1980)
- 77) **M. Böhm**
Dissertation - in Vorbereitung
- 78) **L. Gmelin**
Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Stickstoff,
Syst.Nr. 4
Verlag Chemie GmbH- Weinheim, Bergstraße , 749 (1936)
- 79) **L. Gmelin**
Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Stickstoff,
Syst.Nr. 4
Verlag Chemie GmbH- Weinheim, Bergstraße , 810 (1936)
- 80) **G. Gibson, J.J. Katz**
The Reaction of Uranium Oxides with Liquid
Dinitrogen Tetroxide.
Anhydrous Uranyl Nitrate
J.Am.Chem.Soc. **73**, 5436 (1951)

- 81) L. Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Thorium,
Ergänzungsband C2, Syst.Nr. 44
Verlag Chemie GmbH- Weinheim, Bergstraße , 305 (1976)
- 82)
Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex
E. Merck AG, Darmstadt
- 83) F. Baumgärtner, J.I. Kim, N. Luckner, N. Brückl, E. Lieberer
Veröffentlichung in Vorbereitung,
vorläufig interner Bericht PtUB-Berichte, KfK
- 84) T. Dupuis, C. Duval
Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques
XXVII. Dosage du thorium
Analytica Chemica Acta 3, 589 (1949)
- 85) V.D. Allred, S.R. Buxton, J.P. McBride
Characteristic Properties of Thorium Oxide Particles
J. of Physical Chemistry 61, 117 (1957)
- 86) L. Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie,
Band Thorium, System Nr. 44
Verlag Chemie GmbH, Weinheim , 202 (1976)
- 87) J.T.Byrne, R.L. Delnay, W.E. Downing, L.F. Grill, F.J. Miner
U.S. At. Energy Comm., RFP-436 (1964)
Nucl. Sci. Abstr., 19, 282 (1965)
- 88) J.E. Keane, J.D. Navratil
Redox Behaviour of Plutonium in Nitric Acid Process Solutions
Rockwell International Energy System Group Report No 3719 , (1984)
- 89) L. Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Uran,
Nitrogen Compounds, System Nr. 55, S. 117
Verlag Chemie GmbH, Weinheim
- 90) M. Vdovenko, E.V. Stroganov, A.P. Sokolov
Radiokhimiya 3, 19 (1961)
- 91) L. Gmelin
Handbuch der Anorganischen Chemie, Transurane,
Teil C, Verbindungen Syst.Nr.73
Verlag Chemie GmbH- Weinheim, Bergstraße 4, 98 (1972)
- 92) M.Y. Krevinskaia, V.D. Nikol'skii, B.G. Pozharskii and Y.Y. Zasterker
The Preparation and Properties of Plutonyl Nitrate
Radiochemistry (USSR) 1, 253 (1960)

- 93) P.T. Moseley, C.J. Seabrook
Some Observations on the Isothermal Dehydration
of Uranyl(VI) Nitrate Hexahydrate Above Room Temperature
J. Chem. Soc. , 1115 (1973)
- 94) J.B. Laidler
Neptunium Nitrates
J. Chem. Soc. , 780 (1966)
- 95) W.H. Smith
Thermal Dehydration of Uranyl Nitrate Hydrates.
J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1761 (1968)
- 96) Mound Laboratory Progress Report for Chemistry
October - December
Report MLM-1399 , (1968)
- 97) W.K. Dalley, M.H. Mueller, S.H. Simonsen
A Neutron Diffraction Study of Uranyl Nitrate Dihydrate
Inorganic Chemistry **10(2)**, 323 (1971)
- 98) H. Hellmann
Privatmitteilung
(1981)
- 99) J.G. Allpress, A.M. Hambly
Austral. J. Chem. **12**, 589 (1959)
- 100) J.K. Dawson, E. Wait, K. Alcock, D.R. Chilton
Some Aspects of the System Uranium Trioxide-Water
J. Chem. Soc. , 3531 (1956)
- 101) W. Lodding, L. Ojamaa
Dehydration and Thermal Decomposition of Uranyl
Nitrates in the Presence of Steam
J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1261 (1965)
- 102) J.C. Taylor, M.H. Mueller
A Neutron Diffraction Study of Uranyl Nitrate Hexahydrate
Acta Cryst. **19**, 536 (1965)
- 103) H.T. Christensen, K. Holmberg
Trennung von Uran und Spaltproduktelementen durch
eutektisches Ausfrieren von Uranyl Nitrat-Hexahydrat
Nukleonik **11(4)**, 185 (1968)
- 104) E. Deigele
Untersuchung der Löslichkeit von Uranyl Nitrat
in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration bei der Temperatur von 5 °C
Diplomarbeit, München , (1983)

12. Anhang

Ausgewählte Programme zur Auswertung experimenteller Daten

Alle Programme sind auf einem Apple IIe-System mit 80 Zeichen-Karte, zwei Disketten-Laufwerken und Epson FX / RX 80 Drucker einsatzfähig.

1. Programm Debye-Scherrer:

Betriebssystem DOS 3.3; Applesoft Basic

Mit Hilfe des Programms können Theta- und d-Werte von Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen berechnet werden. Zudem können Wertetabellen und Strichdiagramme auf die Konsole oder dem Drucker ausgegeben werden. Alle Daten können auf Diskette abgespeichert werden. Mit einem Farb-Plotter (Mirwald 1003) können die Diagramme untereinander ausgeplottet werden, wobei speziell gekennzeichnete Reflexe entweder nicht gezeichnet oder punktiert dargestellt werden können. Ein Zusatzprogramm ermöglicht das Editieren der Datenfiles und den Ausdruck von Wertetabellen ($\Theta_{OBS.}$, I , $d_{OBS.}$, $d_{CAL.}$, und hkl) mittels Typenrad-Druckers (Kann hier aus Platzgründen nicht abgedruckt werden).

```
10 TEXT
20 PRINT "PS";FARBE: REM * PLOTTER FARB-RESET
30 HOME
40 INVERSE
50 PRINT "PROGRAMM ZUR AUSWERTUNG": PRINT "VON RÖNTGEN-PULVERAUFNAHMEN N
  ACH"
60 PRINT "DEBYE-SCHERRER"
70 NORMAL : PRINT
80 PRINT "COPYRIGHT BY M.STEINHAUSER 1984"
90 PRINT : PRINT
100 PRINT "DOS 3,3 FORMATIERTE DATENDISK IN DRIVE 2"
110 PRINT "*****"
120 PRINT : PRINT "WOLLEN SIE EINE SUBSTANZ AUS DER DATEI EINSEHEN?"
130 PRINT "JA =1"
140 PRINT "WOLLEN SIE EINE NEUE SUBSTANZ EINGEBEN?"
150 PRINT "JA =2"
160 GET EN: PRINT
170 IF EN = 1 THEN GOTO 1600
180 IF EN = 2 THEN GOTO 200
190 END
200 CLEAR
210 PRINT "SUBSTANZBEZEICHNUNG?"
220 INPUT SU$: PRINT
230 PRINT "ZAHL DER REFLEXE?"
240 INPUT X
```

```

250 DIM Z(X,6): DIM S$(X,0)
260 Z(0,0) = X
270 PRINT "VERWENDETE STRALUNG CuK-ALPHA?": PRINT
280 PRINT "JA=1, NEIN= ANDERE TASTE"
290 GET M
300 HOME
310 IF M = 1 THEN LAMBDA = 1.5417
320 IF M = 1 THEN GOTO 350
330 PRINT "WELLENLÄNGE DER STRALUNG (ANGSTRÖM)? "
340 INPUT LAMBDA
350 PRINT "WOLLEN SIE X1 UND X2 EINGEBEN? =1": PRINT
360 PRINT "WOLLEN SIE THETA-WERTE EINGEBEN? =2": PRINT
370 PRINT "WOLLEN SIE dhk1-WERTE EINGEBEN? =3": PRINT
380 GET P
390 IF P < 1 > 3 THEN PRINT "BITTE NEU EINGEBEN " GOTO 380
400 IF P = 1 THEN 430
410 IF P = 2 THEN GOTO 580
420 IF P = 3 THEN GOTO 720
430 PRINT "DOPPELRADIUS-KAMERA? JA =1"
440 GET KA
450 FOR I = 1 TO 10
460 PRINT "EINGABE: X1, X2, INTENSITÄT <RETURN>"
470 PRINT
480 INPUT X1, X2, J
490 PRINT
500 IF KA = 1 THEN T = (X2 - X1) / 4
510 IF KA < 1 THEN T = (X2 - X1) / 2
520 DHKL = LAMBDA * 0.5 / SIN (T * 3.1428) / 180
530 Z(I,0) = 1
540 Z(I,1) = INT (T * 100 + 0.5) / 100
550 Z(I,2) = J
560 Z(I,3) = INT (DHKL * 1000 + 0.5) / 1000
570 NEXT I: GOTO 860
580 PRINT "INTENSITÄTEN VON 1 BIS 10 EINGEBEN"
590 PRINT "THETA-WERTE <4 UND >31.9 KÖNNEN NICHT GEZEICHNET WERDEN."
600 PRINT : PRINT
610 FOR I = 1 TO X
620 PRINT "EINGABE: <THETA>, <INTENSITÄT> <RETURN>"
630 PRINT
640 INPUT T, J
650 PRINT
660 DHKL = LAMBDA * 0.5 / SIN (T * 3.1428) / 180
670 Z(I,0) = 1
680 Z(I,1) = INT (T * 100 + 0.5) / 100
690 Z(I,2) = J
700 Z(I,3) = INT (DHKL * 1000 + .5) / 1000
710 NEXT I: GOTO 860
720 FOR I = 1 TO X
730 PRINT
740 PRINT "EINGABE: <dhk1>, <INTENSITÄT> <RETURN>"
750 INPUT DHKL, J
760 PRINT
770 Y = T * 3.1428 / 180
780 F = LAMBDA * 0.5 / DHKL
790 Y = ATN (F / SQR (- F * F + 1))
800 T = INT ((Y * 180 / 3.1428) * 100 + .5) / 100

```

```

810 Z(I,0) = I
820 Z(I,1) = T
830 Z(I,2) = J
840 Z(I,3) = INT (DHKL * 1000 + 0.5) / 1000
850 NEXT I
860 PRINT "WOLLEN SIE DIE WERTETABELLE AUSDRUCKEN? JA=1"
870 GET E
880 IF E < > 1 THEN GOTO 950
890 PR# 1
900 PRINT
910 PRINT
920 PRINT SU$
930 PRINT
940 PRINT
950 PRINT TAB( 2)"N"; TAB( 10)"THETA"; TAB( 20)"INTENS."; TAB( 35)"dhkl
   ": PRINT
960 FOR I = 1 TO X
970 PRINT TAB( 2)Z(I,0); TAB( 11)Z(I,1); TAB( 22)Z(I,2); TAB( 35)Z(I,3)
   ": PRINT
980 NEXT I
990 PR# 0
1000 PRINT "WOLLEN SIE DIE DATEN UNTER DEM DATEINAMEN:"; PRINT : INVERSE
   : PRINT SU$; NORMAL : PRINT : PRINT "AUF DISKETTE ABSPEICHERN? JA = 1
   "
1010 GET W
1020 IF W < > 1 THEN GOTO 1120
1030 PRINT
1040 D$ = CHR$( 4)
1050 PRINT D$;"OPEN";SU$;"D2"
1060 PRINT D$;"WRITE";SU$
1070 PRINT Z(0,0)
1080 FOR I = 1 TO X
1090 PRINT Z(I,0); PRINT Z(I,1); PRINT Z(I,2); PRINT Z(I,3); PRINT Z(I,4
   ); PRINT Z(I,5); PRINT Z(I,6); PRINT S$(I,0)
1100 NEXT I
1110 PRINT D$;"CLOSE";SU$: TEXT
1120 PRINT "WOLLEN SIE DAS DIAGRAMM"
1130 PRINT "ZEICHNEN?"
1140 PRINT "WENN JA,DRUCKEN SIE 1"
1150 GET Q
1160 IF Q = 1 THEN GOTO 1180
1170 IF Q < > 1 THEN GOTO 1800
1180 HBR2
1190 HCOLOR= 3
1200 HPLOT 0,70 TO 0,100 TO 279,100
1210 FOR I = 0 TO 279 STEP 10
1220 HPLOT I,101 TO I,102
1230 NEXT I
1240 FOR I = 10 TO 279 STEP 50
1250 HPLOT I,102 TO I,104
1260 NEXT I
1270 GOSUB 2070
1280 FOR I = 1 TO X
1290 IF Z(I,1) > 31.9 THEN GOTO 1380
1300 IF Z(I,1) < 4 THEN GOTO 1380
1310 A = (10 * Z(I,1)) - 40
1320 B = 100 - (3 * Z(I,2))

```

```

1330 H$ = A,100 TO A,B
1340 S = - 16336
1350 FOR BUZZ = 1 TO 10
1360 SOUND = PEEK (S) - PEEK (S) + PEEK (S) - PEEK (S) + PEEK (S) -
      PEEK (S)
1370 NEXT BUZZ
1380 NEXT I
1390 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
      : PRINT : PRINT : PRINT
1400 INVERSE : PRINT SU$: NORMAL
1410 GET A$: IF A$ = "" THEN 1410
1420 TEXT
1430 HOME
1440 PRINT "WOLLEN SIE DAS DIAGRAMM AUSDRUCKEN?"
1450 PRINT "KLEINFORMAT = 1"
1460 PRINT "DOPPELFORMAT = 2"
1470 PRINT "NEIN = 3"
1480 GET ZE
1490 IF ZE = 1 THEN GOTO 1520
1500 IF ZE = 2 THEN GOTO 1550
1510 IF ZE = 3 THEN GOTO 1590
1520 PR# 1: PRINT : PRINT
1530 PRINT SU$
1540 PRINT CHR$(9);"BT": PR# 0: GOTO 1590
1550 PR# 1: PRINT : PRINT
1560 PRINT SU$
1570 PRINT CHR$(9);"G2DR"
1580 PR# 0
1590 GOTO 1800
1600 D$ = CHR$(4)
1610 CLEAR
1620 D$ = CHR$(4)
1630 PRINT D$;"CATALOG,D2"
1640 PRINT
1650 PRINT " WELCHE SUBSTANZ WOLLEN SIE EINSEHEN?"
1660 INPUT SU$
1670 PRINT
1680 PRINT D$;"OPEN";SU$;" ,D2"
1690 PRINT D$;"READ";SU$
1700 INPUT X
1710 DIM Z(X,6): DIM S$(X,0)
1720 FOR I = 1 TO X
1730 INPUT Z(I,0): INPUT Z(I,1): INPUT Z(I,2): INPUT Z(I,3): INPUT Z(I,4)
      )
1740 INPUT Z(I,5): INPUT Z(I,6): INPUT S$(I,0)
1750 Z(I,1) = INT (Z(I,1) * 100 + 0.5) / 100
1760 Z(I,3) = INT (Z(I,3) * 1000 + 0.5) / 1000
1770 NEXT I
1780 PRINT D$;"CLOSE";SU$
1790 TEXT
1800 HOME
1810 PRINT "WOLLEN SIE DAS DIAGRAMM ANSEHEN?": PRINT "JA =1"
1820 PRINT "WOLLEN SIE DIE WERTETABELLE ANSEHEN?": PRINT "JA =2"
1830 PRINT "WOLLEN SIE DIE WERTETABELLE AUSGEDRUCKT HABEN?": PRINT "JA =
      3"
1840 PRINT "ZURÜCK ZUM HAUPTMENUE JA = 4"
1850 PRINT

```

```

1860 PRINT "BEENDEN DES PROGRAMMS JA = 5"
1870 PRINT "WOLLEN SIE DAS DIAGRAMM AUSPLOTEN? JA = 6"
1880 GET R
1890 IF R = 1 THEN GOTO 1180
1900 IF R = 2 THEN GOTO 1960
1910 IF R = 3 THEN GOTO 1950
1920 IF R = 4 THEN GOTO 30
1930 IF R = 5 THEN GOTO 2060
1940 IF R = 6 THEN GOTO 2260
1950 PR# 1: PRINT
1960 PRINT SU$: PRINT ; PRINT
1970 PRINT TAB( 2)"N"; TAB( 10)"THETA"; TAB( 20)"INTENS."; TAB( 35)"dhk
    I"
1980 PRINT
1990 FOR I = 1 TO X
2000 PRINT TAB( 2)Z(I,0); TAB( 11)Z(I,1); TAB( 22)Z(I,2); TAB( 35)Z(I,3
    )
2010 PRINT
2020 NEXT I
2030 GET A$
2040 PR# 0
2050 GOTO 1800
2060 END
2070 REM * KOORDINATENSYSTEM
2080 REM * SKALIERUNG Y-ACHSE
2090 FOR I = 70 TO 100 STEP 3
2100 HPLLOT 1,I
2110 NEXT I
2120 REM #"I"
2130 HPLLOT 4,60 TO 4,67: HPLLOT 2,60 TO 6,60: HPLLOT 2,67 TO 6,67
2140 REM #"10"
2150 HPLLOT 57,106 TO 57,113
2160 HPLLOT 59,106 TO 59,113 TO 63,113 TO 63,106 TO 59,106
2170 REM #"20"
2180 HPLLOT 153,106 TO 157,106 TO 157,109 TO 153,109 TO 153,113 TO 157,11
    3
2190 HPLLOT 159,106 TO 159,113 TO 163,113 TO 163,106 TO 159,106
2200 REM #"30"
2210 HPLLOT 253,106 TO 257,106 TO 257,109 TO 253,109 TO 257,109 TO 257,11
    3 TO 253,113
2220 HPLLOT 259,106 TO 259,113 TO 263,113 TO 263,106 TO 259,106
2230 REM #"THETA"
2240 HPLLOT 274,106 TO 279,106 TO 279,113 TO 274,113 TO 274,106: HPLLOT 27
    6,109 TO 277,109
2250 RETURN
2260 HOME
2270 FLASH
2280 PRINT "PLOTTER BETRIEBSBEREIT ??? (Y/N)"
2290 NORMAL
2300 GET Y$
2310 HOME
2320 IF Y$ = "N" THEN GOTO 1800
2330 PRINT "PAPIERPOSITION DES DIAGRAMMS?"
2340 PRINT "1 (OBERSTE POSITION)...6"
2350 GET LAGE

```

```

2360 IF LAGE = 1 THEN YOFSET = 0
2370 IF LAGE = 2 THEN YOFSET = 64
2380 IF LAGE = 3 THEN YOFSET = 128
2390 IF LAGE = 4 THEN YOFSET = 192
2400 IF LAGE = 5 THEN YOFSET = 256
2410 IF LAGE = 6 THEN YOFSET = 320
2420 PRINT "DIAGRAMM BESCHRIFTUNG WAECHELEN!"
2430 PRINT "BESTEHENDER DATEINAHME = 1"
2440 PRINT "NEUE BEZEICHNUNG = 2"
2450 PRINT "KEINE BESCHRIFTUNG = 3"
2460 GET AUSWAHL

2470 IF AUSWAHL = 1 THEN BEZEICHNUNG$ = SU$
2480 IF AUSWAHL = 1 THEN GOTO 2560
2490 IF AUSWAHL = 3 THEN BEZEICHNUNG$ = ""
2500 IF AUSWAHL = 3 THEN GOTO 2560
2510 PRINT "NEUE DIAGRAMM-BEZEICHNUNG?"
2520 INPUT BEZEICHNUNG$
2530 FARBE = 1
2540 LINIE = 0
2550 HOME
2560 PRINT "AUSFUEHRUNG DES DIAGRAMMS": PRINT
2570 PRINT "STANDARD = <LEERTASTE>"
2580 GET WAHL$
2590 IF WAHL$ = " " THEN GOTO 2740
2600 PRINT : PRINT "FARBE DER REFLEXDARSTELLUNG?"
2610 PRINT "SCHWARZ = 1"
2620 PRINT "ROT = 2"
2630 PRINT "GRÜN = 3"
2640 PRINT "BLAU = 4"
2650 GET FARBE: PRINT
2660 PRINT "REFLEXE ALS LINIEN = 0"
2670 PRINT "REFLEXE PUNKTIERT = 1"
2680 GET LINIE: PRINT
2690 PRINT "PLOTTE VON RELEXEN + AXSEN = <LEERTASTE>"
2700 PRINT "NUR REFLEXE = 0"
2710 GET WAHL$: PRINT
2720 PRINT "BERUECKSICHTIGUNG DER *-SYMBOLE ? (Y /N)": PRINT "<*> = PUNK
T. DARSTELLUNG": PRINT "<***> = KEINE DARSTELLUNG"
2730 GET STERN$
2740 INVERSE : PRINT
2750 PRINT "DAS DIAGRAMM WIRD JETZT GEPLOTTET": NORMAL
2760 FOR W = 1 TO 500: REM *WARTESCHLEIFE*
2770 NEXT W
2780 PR# 1
2790 HGR2
2800 PRINT CHR$ (18)
2810 REM *KOORDINATENSYSTEM*SKALIERUNG*
2820 IF WAHL$ = "0" THEN GOTO 3050
2830 PRINT "MA",7 + YOFSET,"2"
2840 PRINT "XT 1, 30, 10, 0,2"
2850 PRINT "DR 0, 6.944": PRINT "YT 1, 243.056, 7, 5, 0"
2860 PRINT "LS 5; LR 90; PV 2"
2870 PRINT "MA ",5 + YOFSET,"2"
2880 PRINT "PLI": CHR$ (3)
2890 PRINT "MA ",50 + YOFSET,"7"

```

```

2900 PRINT "PL5"; CHR$(3)
2910 PRINT "MR 0, 28"
2920 PRINT "PL10"; CHR$(3)
2930 PRINT "MR 0, 58.9"
2940 PRINT "PL20"; CHR$(3)
2950 PRINT "MR 0, 58.9"
2960 PRINT "PL30"; CHR$(3)
2970 PRINT "MR 0, 58.9"
2980 PRINT "PL40"; CHR$(3)
2990 PRINT "MR 10,-7.5;PL0"; CHR$(3)
3000 PRINT "MR -2.5, -3.8; DR 0,1"
3010 REM *DIAGRAMMBEZEICHNUNG*
3020 PRINT "MA ";60 + YOFSET,"2"
3030 PRINT "LS 4"
3040 PRINT "PL ",BEZEICHNUNG$; CHR$(3)
3050 REM *DARSTELLUNG DER REFLEXE*
3060 PRINT "LT ";LINIE"; 1.3
3070 PRINT "PS ";FARBE
3080 FOR I = 1 TO X
3090 IF STERN$ = "Y" AND S$(I,0) = "***" THEN GOTO 3160
3100 IF STERN$ = "Y" AND S$(I,0) = "*" THEN PRINT "LT 1, 1.3;"
3110 A = (Z(I,1) * 6.944) - 25.78
3120 B = (YOFSET + 37) - (3 * Z(I,2))
3130 PRINT "MA ";YOFSET + 37;" ";A
3140 PRINT "DA ";B;" ";A
3150 IF STERN$ = "Y" THEN PRINT "LT 0;"
3160 NEXT I
3170 PR# 0
3180 TEXT
3190 GOTO 1800

```

2. Programm zur Auswertung der potentiostatischen Coulometrie

Apple II Pascal 1.1 System basierend auf UCSD-Pascal II.1

Das Programm ermöglicht die Auswertung und Dokumentation von Gesamt-Pu und Oxidationsstufen-Analysen. Die aktuellen Blindwerte können auf Diskette abgespeichert und bei Bedarf aktualisiert werden.

PROGRAM AUSWERTUNG;

CONST

C = 0.4028;

VAR

Q1, Q2, Q3, BLW1, BLW2, BLW3,	
PUPROBE, PUIII, PUIIIP, PUIV,	
PUKONZ, PUIVP, PUVI, PUVIP, PUTOT	: REAL;
PROBE, VOLUMEN	: INTEGER;
TITEL, DATUM	: STRING;
ANTWORT1, ANTWORT2, ANTWORT3	: CHAR;
WERTEDATEI	: FILE OF REAL;
PR	: INTERACTIVE;

PROCEDURE EINGABE;

BEGIN

REPEAT

```
WRITELN ('BITTE VERSUCHSBEZEICHNUNG EINGEBEN!');
READLN (TITEL);
WRITELN;
WRITELN ('BITTE DATUM EINGEBEN!');
READLN (DATUM);
WRITELN ('BITTE Q1, Q2, UND Q3 EINGEBEN');
WRITELN;
WRITE ('DIE EINGABEDATEN MUSSEN JEWEILS DURCH EIN LEERZEICHEN' );
WRITELN (' GETRENNT SEIN!');
READLN (Q1, Q2, Q3);
WRITELN ('BITTE PROBENGROSSE IN MIKROLITERN EINGEBEN');
READLN (PROBE);
WRITELN ('BITTE MESSKOLBENVOLUMEN IN MILLILITERN EINGEBEN');
READLN (VOLUMEN);
WRITELN ('O.K.? ( Y / N )');
READ (ANTWORT1);
WRITELN;
UNTIL ANTWORT1 = 'Y'
END;
```

PROCEDURE BLINDWERT;

PROCEDURE EINLESEN;

BEGIN

```
WRITELN ('ES WERDEN FOLGENDE BLINDWERTE VERWENDET:');
WRITELN;
RESET (WERTEDATEI, 'APPLE1:COULOM.DATA');
BLW1 := WERTEDATEI^;
GET (WERTEDATEI);
WRITELN ('BLINDWERT1 (PUII) = ', BLW1 :7 :3, ' Cb');
BLW2 := WERTEDATEI^;
GET (WERTEDATEI);
WRITELN;
WRITELN ('BLINDWERT2 (RED.) = ', BLW2 :7 :3, ' Cb');
```

```

    BLW3 := WERTEDATEI^;
    GET (WERTEDATEI);
    WRITELN;
    WRITELN ('BLINDWERTS (TOTAL Pu) = ',BLW3 :7 :3, ' Cb');
    CLOSE (WERTEDATEI)
END;

```

PROCEDURE AENDERN;

```

BEGIN
    WRITELN ('BITTE NEUE BLINDWERTE EINGEBEN!');
    WRITE ('DIE EINGABEDATEN MUSSEN JEWEILS DURCH EIN ');
    WRITELN ('LEERZEICHEN GETRENNT SEIN');
    READLN ( BLW1, BLW2, BLW3 );
    REWRITE (WERTEDATEI, 'APPLE1:COULDN.DATA');
    WERTEDATEI^ := BLW1;
    PUT ( WERTEDATEI );
    WERTEDATEI^ := BLW2;
    PUT ( WERTEDATEI );
    WERTEDATEI^ := BLW3;
    PUT ( WERTEDATEI );
    CLOSE ( WERTEDATEI, LOCK )
END;

```

BEGIN

```

    EINLESEN;
    WRITELN ('D.K.? ( Y / N )');
    WRITELN;
    READ (ANTWORT2);
    WRITELN;
    IF ANTWORT2 = 'N' THEN
        BEGIN
            AENDERN;
            EINLESEN
        END;

```

END;

PROCEDURE BERECHNUNG;

```

BEGIN
    PUPROBE := (Q3 - BLW3) / C;
    PUIII := (Q1 - BLW1) / C;
    PUIIIP := PUIII * 100 / PUPROBE;
    PUVI := (Q2 - BLW2 - Q3 + BLW3) / ( 2 * C );
    PUIVP := PUVI * 100 / PUPROBE;
    PUIV := PUPROBE - PUIII - PUVI;
    PUIVP := PUIV * 100 / PUPROBE;
    PUKONZ := PUPROBE * 1000 / PROBE;
    PUTOT := PUKONZ * VOLUMEN
END;

```

PROCEDURE PARAMETERAUSGABE;

```

BEGIN
    WRITELN ;
    WRITELN ;
    REWRITE (PR, 'PRINTER:');
    WRITELN (PR, '*****:67);
    WRITELN (PR, '*****:67);

```

```

WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, 'AUSWERTUNG FÜR POTENTIOSTATISCHE COULOMETRIE':49, **:7);
WRITELN (PR, '**:11, 'NACH M. STEINHAUSER 1985':38, **:18);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '*****':67);
WRITELN (PR, '*****':67);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'VERSUCHSBEZEICHNUNG: ':31, TITEL);
WRITELN (PR, 'DATUM: ':18, DATUM);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'EINGABEDATEN: ':24, 'BLINDWERTE: ':28);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, Q1:21 +3, ' Cb', BLW1:25 +3, ' Cb');
WRITELN (PR, Q2:21 +3, ' Cb', BLW2:25 +3, ' Cb');
WRITELN (PR, Q3:21 +3, ' Cb', BLW3:25 +3, ' Cb');
END;

```

PROCEDURE DATENAUSGABE;

BEGIN

```

WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'Pu IN DER ':21, PROBE, ' MIKROLITER PROBE: ', PUPROBE:5:2, ' mg');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'Pu-KONZENTRATION DER PROBELÖSUNG: ':45, PUKONZ:6:2, ' mg Pu/ml');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'GESAMTMENGE Pu IM ':29, VOLUMEN, ' ml MESSKOLBEN: ', PUTOT, ' mg');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'PROZENTUALE VERTEILUNG DER OXIDATIONSSTUFEN: ':55);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'Pu(III): ':37, PUIIP:5:1, ' %');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'Pu(IV): ':37, PUIVP:5:1, ' %');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'Pu(VI): ':37, PUVIP:5:1, ' %');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, '*****':60);
WRITELN (PR, CHR(12));
CLOSE (PR)
END;

```

(* MAIN-PROGRAM *)

BEGIN

```

REPEAT
  EINGABE;
  BLINDWERT;
  BERECHNUNG;
  PARAMETERAUSGABE;
  DATENAUSGABE;
  WRITELN ('PROGRAM BEENDEN? ( Y / N )');
  READ (ANTWORT3);
  WRITELN;
UNTIL ANTWORT3 = 'Y'
END.

```

3. Programm zur Auswertung von Areametermessungen für die Oberflächenbestimmung nach BET.

Apple II Pascal 1.1 System basierend auf UCSD-Pascal II.1

Das Programm ermöglicht die Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Stoffe. Außerdem werden die experimentellen Bedingungen wie z.B. Luftdruck, Temperatur, Probendichte und Einwaage dokumentiert.

```
PROGRAM AREAMETER;
```

```
CONST
```

```
V = 24.23;  
VZ = 2.88;  
TK = 77.6;  
C2 = 0.0773;  
PI = 3.14;  
R = 0.1;
```

```
VAR
```

```
DELTAH, EINFUELLDRUCK, RAUMTEMP      : INTEGER;  
EINWAAGE, TZ, VX, K1, K2, C1, PADS, OBERFLAECHE, BET, : REAL;  
DICHT, NADS, ORDINATE                : REAL;  
TITEL, DATUM                         : STRING;  
ANTWORT                              : CHAR;  
PR                                   : INTERACTIVE;
```

```
PROCEDURE DATENEINGABE;
```

```
BEGIN
```

```
  WRITELN ('BITTE VERSUCHSBEZEICHNUNG EINGEBEN');  
  READLN (TITEL);  
  WRITELN;  
  WRITELN ('BITTE DATUM EINGEBEN');  
  READLN (DATUM);  
  WRITELN;  
  WRITELN ('BITTE PROBENGROSSE IN GRAMM EINGEBEN');  
  READLN (EINWAAGE);  
  WRITELN;  
  WRITELN ('BITTE DICHT DER PROBENSUBSTANZ EINGEBEN');  
  READLN (DICHT);  
  WRITELN;  
  WRITELN ('BITTE ABGELESENE DRUCKDIFFERENZ IN MILLIMETER EINGEBEN');  
  READLN (DELTAH);  
  WRITELN;  
  WRITE ('BITTE LUFTDRUCK IN mmHg und RAUMTEMPERATUR IN GRAD CELSIUS');  
  WRITELN (' EINGEBEN');  
  WRITELN;  
  WRITELN ('DIE BEIDEN WERTE MÜSSEN DURCH EIN LEERZEICHEN GETRENNT SEIN!');  
  READLN (EINFUELLDRUCK, RAUMTEMP)  
END;
```

PROCEDURE BERECHNUNG;

BEGIN

```

TZ := (RAUMTEMP + 273);
K1 := C2 * ((V/TK) + (VZ/TZ));
K2 := ((R * R * PI)/TZ)/10;
VX := (R * R * PI * DELTAH)/20;
C1 := (V + VZ)/((V * TZ)/TK) + VZ + VX);
PADS := (C1 * EINFUELDRUCK) - (C2 * DELTAH);
OBERFLAECHE := (((785 - PADS) * DELTAH * 0.0021)/EINWAAGE) * (K1 + (K2 * PADS));
BET := PADS/785;
NADS := (DELTAH / (62363.0 * EINWAAGE)) * (K1 + (K2 * PADS)) +
(1 / (62363.0 * DICHT)) * ((PADS / 77.6) - (EINFUELDRUCK / 295));
ORDINATE := PADS / (NADS * (785 - PADS))

```

END;

PROCEDURE PARAMETERAUSGABE;

BEGIN

```

WRITELN ;
WRITELN ;
REWRITE (PR, 'PRINTER:');
WRITELN (PR, '*****:67);
WRITELN (PR, '*****:67);WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, 'AREAMETERAUSWERTUNG ZUR OBERFLAECHEBESTIMMUNG':49, **:7);
WRITELN (PR, '**:11, 'NACH M.STEINHAUSER 1985':38, **:18);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '**:11, **:56);
WRITELN (PR, '*****:67);
WRITELN (PR, '*****:67);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'VERSUCHSBEZEICHNUNG: ':31, TITEL);
WRITELN (PR, 'DATUM: ':18, DATUM);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'VERWENDETE APPARATEKONSTANTEN: ':51);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'V = ':32, V :5:1, ' ml');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'VZ = ':32, VZ :4 :1, ' ml');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'C2 = ':32, C2 :7:4);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'r = ':32, R :4:1, ' cm');
WRITELN (PR);WRITELN (PR);

```

END;

PROCEDURE DATENAUSGABE;

BEGIN

```
WRITELN (PR, 'PROBENGROSSE: ':25, EINWAAGE :6:4, ' Gramm');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'DICHTER DER PROBENSUBSTANZ ':37, DICHTER :5 :2, ' g / ml');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'EINFÜLLDRUCK: ':25, EINFÜLLDRUCK, ' mmHg');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'RAUMTEMPERATUR: ':27, RAUMTEMP, ' Grad Cels. ');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'ABGELESENE DRUCKDIFFERENZ (Delta-h): ':48, DELTAH, ' mm');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'BERECHNETER ADSORPTIONSDRUCK: ':41, ROUND(PADS), ' mmHg');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'ADSORBIERTE GASMENGE nAds = ':39, NADS, ' Mol/g');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, '          pAds          ':36);
WRITELN (PR, '----- = ':36, ORDINATE);
WRITELN (PR, ' nAds * (pNull - pAds)  ':36);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'p/pNull = ':21, BET :5:2);
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, 'SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE = ':36, OBERFLAECHE :7:1, ' QUADRATMETER / Gramm');
WRITELN (PR);
WRITELN (PR, '*****:60);
WRITELN (PR, CHR(12));
CLOSE (PR)
```

END;

(* MAIN-PROGRAM *)

BEGIN

```
REPEAT
  DATENEINGABE;
  BERECHNUNG;
  WRITELN ('OBERFLÄCHE = ', OBERFLAECHE :5 :1, ' QUADRATMETER / Gramm');
  PARAMETERAUSGABE;
  DATENAUSGABE;
  WRITELN ('PROGRAMM BEENDEN? ( Y / N )');
  READ (ANTWORT);
  WRITELN;
  UNTIL ANTWORT = 'Y'
```

END.

13. Lebenslauf

Persönliche Daten:

Michael Steinhauser

Geboren: 15. Februar 1956 in München

Familienstand: ledig

Schulbildung, Ausbildung:

1962 - 1966

Volksschule Eichenau

1966 - 1975

Humanistisches Gymnasium in Ettal

Mai 1975

Ablegen der Reifeprüfung

November 1975

Studium an der Universität München

Studiengang Diplom-Chemie

Mai 1978

Diplom-Vorprüfung

Mai 1980

Ablegen der mündlichen Diplom-Prüfung

April 1981

Abgabe der Diplomarbeit

Mai 1981

Doktorarbeit am Institut für Anorgan. Chemie
der Universität München in der Radiochemischen
Abteilung unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel

Seit Oktober 1986

Angestellt bei der Siemens AG im Zentralbereich
Forschung und Technik

